ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1889.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XVIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LE MAGNÉTISME;

PAR M. MASCART.

I. — DISTRIBUTION DU MAGNÉTISME.

On sait, depuis les travaux de Poisson ([1]), que l'action extérieure d'un aimant équivaut à celle de deux couches magnétiques, de masses égales et de signes contraires, distribuées sur la surface suivant une certaine loi ; ce sont ces couches fictives que l'on désigne habituellement sous le nom de magnétisme *libre*.

La distribution du magnétisme, c'est-à-dire la densité en chaque point des couches fictives superficielles, est définie quand on connaît les forces extérieures ou, ce qui revient au même, le potentiel magnétique dans le milieu qui entoure l'aimant, et cette détermination peut être faite de proche en proche par l'étude du champ.

Le potentiel en un point extérieur est d'ailleurs déterminé ([2]) quand on connaît en tous les points de la surface de l'aimant le potentiel et sa dérivée normale. Il existe même une relation entre ces deux quantités, de sorte qu'au moins théoriquement le champ extérieur est défini par

([1]) POISSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXV, p. 127; 1824.

([2]) MASCART et JOUBERT, *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. II, p. 733 ; 1886.

les seules composantes normales de la force sur toute la surface de l'aimant, et l'on peut en déduire la couche fictive. Toutefois il ne semble pas que l'on ait encore de méthode mathématique régulière, en dehors des essais par approximations successives, qui permette de résoudre ce problème.

Quant à la situation réelle des masses agissantes, on ne peut la déterminer puisque plusieurs modes de distribution sont compatibles avec la même couche superficielle équivalente.

Si l'on connaissait cette distribution des masses magnétiques, il serait relativement facile de calculer le champ extérieur. On obtiendrait aussi la couche fictive superficielle en superposant les couches dont l'action extérieure est équivalente à chacune des masses agissantes; les difficultés analytiques sont les mêmes que celles qui se présentent dans les problèmes d'influence électrique.

La plupart des expériences dans lesquelles on a essayé de déterminer la distribution du magnétisme sont, en effet, incorrectes.

Coulomb admettait, par exemple, que pour un aimant rectiligne de petit diamètre par rapport à sa longueur, la composante normale de la force à une distance constante et très petite de la surface est proportionnelle à la densité magnétique au point le plus voisin, en tant du moins qu'on ne s'approche pas trop des extrémités; il est facile de vérifier, par des hypothèses particulières sur la loi de distribution, que cette relation n'est exacte à aucun degré d'approximation. Il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner le cas d'un cylindre aimanté uniformément suivant une direction parallèle à l'axe. Il n'existe alors de magnétisme libre que sur les faces terminales et cependant les composantes normales de la force, soit sur les surfaces latérales, soit à une distance constante de ces surfaces, varient d'une manière continue et restent sensibles à une distance no-

table des extrémités, quoique la densité aux points correspondants du barreau soit rigoureusement nulle.

Coulomb [1] évaluait la composante normale du champ magnétique par les oscillations d'une petite aiguille aimantée située dans le voisinage à distance constante, ou par l'action exercée sur le pôle d'un aimant voisin, qu'il ramenait à distance fixe au moyen d'une balance de torsion. En admettant que ces expériences, qui ont été faites avec des soins particuliers, donnent exactement la loi empirique des forces normales, on ne pourrait en déduire la loi de variation des densités qu'en vérifiant si les conséquences d'une hypothèse convenablement choisie sont conformes aux résultats des observations.

Le cas de l'aimantation uniforme d'un cylindre paraît le seul qu'il soit facile de constater directement, car la courbe qui représente les composantes de la force perpendiculaire à l'axe, à distance constante, est alors symétrique par rapport à la face terminale, si le cylindre est assez long pour qu'on puisse faire abstraction de l'autre pôle. Inversement, si la courbe expérimentale a ce caractère de symétrie, les masses magnétiques ne peuvent être que sur la face terminale; par suite, l'aimantation est uniforme, ou du moins formée de filets uniformes parallèles.

Les expériences présentent d'ailleurs des causes d'erreur particulières. Dans ces deux méthodes de Coulomb, l'aimantation de l'aiguille oscillante ou du barreau auxiliaire peut être modifiée d'une manière sensible par le champ même que l'on veut évaluer, surtout à une très petite distance du barreau; en outre, l'aiguille oscillante sur laquelle l'aimant agit par attraction, ou le barreau auxiliaire sur lequel il exerce une répulsion, peuvent réagir sur le magnétisme même de l'aimant et modifier sa distribution. Il est

---

[1] COULOMB, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 3e Mémoire; 1789.

difficile d'apprécier les corrections qui doivent en résulter sur les mesures.

L'emploi du fer doux comme aiguille oscillante ou comme contact d'épreuve donnerait de meilleurs résultats si l'on pouvait admettre que l'aimantation induite reste proportionnelle à la force magnétisante; mais cette hypothèse n'est acceptable que pour les forces très faibles et l'on n'évite pas la réaction sur l'aimant.

L'observation des courants induits donne de meilleurs résultats.

Pour déterminer, par exemple, les composantes normales du champ autour d'un barreau cylindrique à section circulaire, on l'entoure, en un point situé à la distance x du milieu, par un anneau formé d'une ou de plusieurs spires et relié à un galvanomètre balistique. Si l'on fait glisser rapidement cet anneau d'une quantité très petite dx parallèlement à l'axe du cylindre, le flux de force coupé par chaque spire est le produit de la composante normale F du champ par le déplacement dx et par le contour C de la section. En appelant r la résistance du circuit et n le nombre de spires de l'anneau, la quantité dq d'électricité induite est donnée par la relation

$$r\,dq = n\,\mathrm{CF}\,dx.$$

L'impulsion de l'aiguille du galvanomètre détermine la décharge induite dq et, par suite, la composante normale F. Une série d'expériences analogues, répétées aux différents points, permettra de tracer la courbe de distribution des composantes normales.

Cette méthode, qui a été employée en particulier par Gaugain [1], comporte plusieurs vérifications. Il suffit, en effet, de déplacer l'anneau d'une quantité notable

---

[1] Gaugain, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 324; 1873.

$x_2 - x_1$ et de mesurer la décharge $q_{1,2}$ correspondante. On doit avoir

$$rq_{1,2} = nC\int_{x_1}^{x_2} F\,dx = r\int_{x_1}^{x_2} dq;$$

la décharge $q_{1,2}$ est la somme des décharges correspondant à une série de déplacements partiels, depuis la distance x_1 jusqu'à la distance x_2.

Si l'on fait $x_1 = 0$ et $x_2 = \infty$, c'est-à-dire si l'anneau est d'abord au centre de l'aimant et qu'on l'enlève rapidement jusqu'à une grande distance, la décharge est proportionnelle au flux total de force qui sort de l'une des moitiés de l'aimant, ou encore au flux d'induction magnétique qui traverse sa section moyenne.

II. — Distance des poles.

Un autre problème moins général consiste à déterminer la position des *pôles*, c'est-à-dire les centres de masses relatifs aux deux couches superficielles de signes contraires. Ici encore, on doit reconnaître que la plupart des méthodes employées laissent à désirer, parce qu'elles impliquent quelque hypothèse sur le mode d'aimantation; nous les passerons rapidement en revue.

La courbe des densités permettrait évidemment de connaître les pôles, car il suffirait de projeter sur l'axe le centre de gravité de la surface limitée par la courbe; mais les réserves qui ont été faites précédemment sur la manière de déterminer les densités laissent les mêmes doutes sur toutes les conséquences qu'on en peut déduire.

Coulomb a constaté aussi que, pour des barreaux semblables et *courts*, c'est-à-dire dont la longueur est plus petite que 50 fois le diamètre, les moments magnétiques sont proportionnels aux cubes des dimensions homologues, de sorte que l'intensité moyenne d'aimantation est indépendante des dimensions.

Si l'on admet que le magnétisme libre sur une section est proportionnel par un facteur constant à sa distance à l'axe, auquel cas la distance des pôles est égale aux deux tiers de la longueur du barreau, les quantités de magnétisme relatives à des éléments de volume correspondants de deux barreaux semblables seront proportionnelles aux carrés des dimensions homologues et les moments magnétiques aux cubes de ces dimensions, ce qui est conforme aux observations.

La force démagnétisante est alors la même dans tous les barreaux de même forme, ce qui paraît être une condition d'équilibre. Toutefois, la densité magnétique sur deux éléments de volume correspondants serait en raison inverse des dimensions du barreau, condition qui est moins satisfaisante au point de vue de la similitude.

D'ailleurs, la relation établie par Coulomb ne convient qu'entre des limites restreintes et l'on prévoit bien qu'elle ne peut être générale à cause de la difficulté d'obtenir des aciers trempés au même degré, quand ils ont des dimensions très différentes.

Dans une série d'expériences intéressantes sur la rupture des aiguilles aimantées, M. Bouty [1] a constaté que, pour une aiguille d'acier trempé aimantée à saturation, brisée en fragments, le moment magnétique M relatif à une longueur $2l$ satisfait à la formule de Green

$$M = 2m\left(l - \frac{1}{\beta}\,\frac{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}{e^{\beta l} + e^{-\beta l}}\right),$$

dans laquelle le coefficient β est une constante, et que cette expression se réduit sensiblement à sa valeur limite

$$M = 2m\left(l - \frac{1}{\beta}\right)$$

---

[1] Bouty, *Journal de Physique*, t. IV, p. 367; 1875.

quand la longueur de l'aiguille dépasse 10 ou 15 fois son diamètre.

Toutefois, la vérification suppose implicitement que le facteur m qui représente la masse magnétique n'est pas modifié par la rupture. La force démagnétisante doit cependant être très variable avec la longueur de l'aiguille, ce qui ne paraît pas compatible avec la conservation intégrale du magnétisme. Des expériences directes montrent, en effet, que la masse magnétique d'un barreau diminue d'une manière sensible quand on le brise.

En aimantant des aiguilles d'acier dans le champ uniforme d'une bobine, M. Bouty a constaté aussi que le moment magnétique temporaire représenté par l'expression

$$M = 2m(l - d)$$

donne pour la distance d des pôles aux extrémités une valeur indépendante de la force magnétisante quand on la détermine par des aiguilles de longueurs différentes pour lesquelles le facteur m est considéré également comme une constante.

L'expérience ne m'a pas semblé confirmer cette hypothèse relative à la conservation du magnétisme, et la distance des pôles aux extrémités varie d'une manière sensible avec la force magnétisante. M. Rowland (1) a montré d'ailleurs par une expérience directe que, si l'on place une petite aiguille à quelque distance d'un barreau de fer aimanté par un courant, en ayant soin de compenser l'action du courant lui-même et celle de la Terre, la direction de cette aiguille varie avec l'intensité de la force magnétisante, ce qui révèle un changement dans la forme de l'aimantation.

Une dernière méthode employée par M. Kohlrausch (2)

---

(1) Rowland, *Amer. Journal*, [3], vol. VI, p. 416; 1873.

(2) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. XXII, p. 411; 1884.

paraît d'abord à l'abri de ces objections. Si l'on réduit un aimant à ses deux pôles de masses $\pm m$ et qu'on appelle $2l$ leur distance, l'action F de cet aimant sur un point de l'axe situé à la distance R du centre est

$$F = \frac{m}{(R-l)^2} - \frac{m}{(R+l)^2} = \frac{2ml}{R^3}\left(1 - \frac{l^2}{R^2}\right)^{-2}.$$

Le produit $2ml$ représente le moment magnétique M de l'aimant. Lorsque le rapport $\frac{l}{R}$ est très petit, on peut développer le dernier facteur en se bornant aux premiers termes, ce qui donne

$$F = \frac{2ml}{R^3}\left(1 + \frac{2l^2}{R^2}\right) = \frac{M}{R^3}\left(1 + \frac{2l^2}{R^2}\right).$$

Pour connaître la distance l, il suffira de mesurer dans deux expériences différentes, aux distances R et R′, les actions F et F′ du barreau par les déviations qu'elles produisent sur un déclinomètre. Le rapport de ces deux actions donnera l'inconnue l par la relation

$$\frac{R^3}{R'^3}\,\frac{F}{F'} = \frac{1 + \frac{2l^2}{R^2}}{1 + \frac{2l^2}{R'^2}}.$$

Sans insister d'abord sur les difficultés de l'expérience, par suite de cette circonstance que, le premier membre différant très peu de l'unité, le rapport $\frac{F}{F'}$ devrait être déterminé avec une très grande précision, il est aisé de voir que l'extension de la formule relative à deux pôles ne convient pas pour un aimant.

Supposons, en effet, qu'il s'agisse d'un aimant linéaire à distribution symétrique et que $+m$ et $-m$ désignent deux masses conjuguées quelconques à la distance $2l$; l'ac-

tion totale de l'aimant doit s'écrire sous la forme

$$F = \frac{2\Sigma ml}{R^3} + \frac{4\Sigma ml^3}{R^5} = \frac{2\Sigma ml}{R^3}\left(1 + \frac{2}{R^2}\frac{\Sigma ml^3}{\Sigma ml}\right).$$

Le numérateur $2\Sigma ml$ du premier facteur représente bien encore le moment magnétique du barreau, mais le terme $\frac{\Sigma ml^3}{\Sigma ml}$ que l'on détermine en réalité par expérience n'est pas le carré de la demi-distance des pôles, car cette distance a pour expression $\frac{\Sigma ml}{\Sigma m}$.

Si l'on désigne par μ la densité linéaire à la distance x du centre, par $2a$ la longueur du barreau, on aura

$$\Sigma m = \int_0^a \mu\, dx,$$

$$\Sigma ml = \int_0^a \mu x\, dx,$$

$$\Sigma ml^3 = \int_0^a \mu x^3\, dx.$$

Pour un aimant dans lequel la densité est proportionnelle à la distance au centre, par exemple, on remplacera μ par λx, ce qui donne

$$\Sigma m = \lambda \int_0^a x\, dx = \lambda \frac{a^2}{2},$$

$$\Sigma ml = \lambda \int_0^a x^2\, dx = \lambda \frac{a^3}{3},$$

$$\Sigma ml^3 = \lambda \int_0^a x^4\, dx = \lambda \frac{a^5}{5}.$$

La demi-distance des pôles L est alors $\frac{2}{3}a$, tandis que la valeur déduite de l'expérience précédente serait $a\sqrt{\frac{3}{5}}$. Le rapport de ce résultat à la valeur exacte est donc

$$\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{5}} = 1,16.$$

Au lieu de la valeur $\frac{a}{3}$ pour la distance des pôles aux extrémités, l'expérience donnerait une valeur notablement plus faible,

$$a\left(1-\frac{2}{3}1,16\right)=\frac{a}{3}0,68.$$

L'erreur est assurément moindre pour un barreau qui n'est pas très court, mais rien n'indique quelle en est l'importance.

On obtiendra des résultats plus corrects si l'on peut connaître séparément le moment magnétique M de l'aimant et la masse totale m de l'une des couches magnétiques, car le quotient de la première quantité par la seconde donne directement la distance des pôles.

Différentes méthodes permettent de déterminer le moment magnétique d'un barreau. Pour le cas actuel, il est préférable d'avoir recours aux courants induits [1].

Considérons une bobine cylindrique ayant n_1 tours par unité de longueur. Si cette bobine avait une longueur très grande par rapport à son diamètre, le champ magnétique intérieur serait sensiblement uniforme et égal à $4\pi n_1$ pour l'unité de courant. En un point P situé à la distance x du plan médian, le potentiel magnétique est égal alors à $-4\pi n_1 x$.

Lorsque la bobine est de longueur limitée, on doit ajouter à cette valeur le potentiel V de deux couches magnétiques homogènes de densités $\pm n_1$ situées sur les faces terminales S, de sorte que le potentiel magnétique U peut s'écrire

$$U=-4\pi n_1 x+V,$$

V étant une fonction des coordonnées du point P, qui change de signe avec x et qui devient nulle sur le plan médian.

---

[1] MASCART, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 635; 1887.

Si l'on introduit dans la bobine au point P une masse magnétique m, le travail du courant est

$$-mU = 4\pi n_1 mx - mV.$$

Enfin, pour un aimant quelconque, le travail du courant a pour expression

$$4\pi n_1 \Sigma mx - \Sigma mV.$$

Le facteur Σmx n'est autre chose que la composante parallèle à l'axe du moment magnétique M de l'aimant. Quant au second terme $-\Sigma mV$, il représente le travail dû aux faces terminales de la bobine, ou le travail qui correspondrait au déplacement de ces surfaces par rapport à l'aimant. Lorsque ce dernier est parallèle à l'axe et que son milieu est situé dans le plan équatorial de la bobine, si on appelle W le potentiel moyen de l'aimant sur la face terminale positive, on a sensiblement

$$\Sigma mV = 2n_1 SW.$$

Le travail du courant peut alors s'écrire

$$4\pi n_1 M - 2n_1 SW = 4\pi n_1 M\left(1 - \frac{SW}{2\pi M}\right);$$

et cette expression représente le flux de force émané de l'aimant qui traverse le circuit du courant.

La bobine étant reliée à un galvanomètre balistique par un conducteur dont la résistance totale est R, la décharge induite Q que l'on obtient en enlevant l'aimant jusqu'à une grande distance satisfait à la relation

$$(1) \qquad RQ = 4\pi n_1 M\left(1 - \frac{SW}{2\pi M}\right).$$

Le potentiel W est lui-même proportionnel au moment magnétique et il est facile d'employer une bobine assez longue pour que le terme de correction $\frac{SW}{2\pi M}$ soit négli-

geable ou facile à calculer d'une manière approximative. Cette première expérience donnera donc le moment magnétique du barreau.

D'autre part, si m est la masse de chacun des pôles, le flux total de force émis par le pôle positif est $4\pi m$; ce flux de force s'échappe pour la plus grande partie par les surfaces extérieures, pour être finalement absorbé par le pôle négatif, mais une partie traverse la section équatoriale s du barreau. En appelant f la valeur moyenne de la force magnétique sur cette section, le flux de force extérieur est

$$4\pi m - fs = 4\pi m\left(1 - \frac{fs}{4\pi m}\right).$$

Si donc un anneau de n spires est enroulé autour de la section médiane du barreau, comme dans la première méthode, et fermé par un circuit de résistance r, la décharge induite q dans le circuit quand on enlève l'anneau à une grande distance est définie par la condition

$$(2) \qquad rq = n4\pi m\left(1 - \frac{fs}{4\pi m}\right).$$

Les équations (1) et (2) donnent

$$\frac{R}{r}\frac{Q}{q} = \frac{n_1}{n}\frac{M}{m}\frac{1 - \dfrac{SW}{4\pi M}}{1 - \dfrac{fs}{4\pi m}}.$$

Dans les deux cas, on aura soin de placer le barreau horizontalement suivant une direction perpendiculaire au méridien magnétique, pour éliminer l'influence du magnétisme terrestre.

A part les termes de correction, on obtient ainsi le rapport $\frac{M}{m}$, c'est-à-dire la distance $2L$ des pôles, par le rapport $\frac{Q}{q}$ des décharges induites dans les deux expériences.

Il est facile de choisir les résistances R et r, ainsi que les nombres de tours n_1 et n, de manière à utiliser le même galvanomètre balistique avec des impulsions du même ordre de grandeur. Il n'y a pas alors à tenir compte de l'amortissement, et le rapport des décharges Q et q est donné simplement par le rapport des angles de première impulsion.

Il peut être utile, dans les cas d'aimantation temporaire, de faire simultanément la mesure des deux décharges, ce qui exige l'emploi de deux galvanomètres. Il suffit alors de comparer ces galvanomètres entre eux par la mesure d'une même décharge.

Le terme de correction $\frac{SW}{4\pi M}$ relatif à la mesure du moment magnétique peut être calculé sans difficultés, mais il est encore préférable de le rendre négligeable. Dans les expériences qui vont suivre, ce terme était inférieur à 0,0002. Quant au terme $\frac{fs}{4\pi m}$, il varie beaucoup avec le mode de distribution et l'on ne peut avoir qu'une idée de son ordre de grandeur. Avec un barreau cylindrique de longueur $2a$ et de rayon ρ, si l'on admet que la masse de chaque moitié est concentrée au pôle correspondant, l'action moyenne f sur la section équatoriale est sensiblement $\frac{2m}{L^2}$, de sorte que l'on a

$$\frac{fs}{4\pi m} = \frac{\rho^2}{2L^2}.$$

Cette fraction est égale à $\frac{1}{200}$ dès que la longueur magnétique du barreau est égale à 10 fois son diamètre, et elle se réduit à $\frac{1}{800}$ pour une longueur double; il est donc facile de rendre également la correction négligeable.

J'appliquerai cette méthode à quelques expériences qui doivent surtout être considérées comme une illustration de la théorie.

III. — Aimantation permanente.

Vérification de la méthode. — Quoique la méthode ne paraisse donner lieu à aucune objection, j'en ai contrôlé l'exactitude directement.

Un même barreau ayant été aimanté de deux manières différentes, on a déterminé le rapport des moments magnétiques en le faisant osciller sous l'influence de la Terre ou par la mesure des décharges induites.

Le rapport des moments a été de 2,39 par la première méthode et de 2,37 par la seconde; la différence est inférieure à un centième.

Quant à la distance des pôles, elle n'est connue *a priori* que pour une bobine cylindrique parcourue par un courant, auquel cas les masses magnétiques équivalentes sont situées sur les sections terminales.

Une bobine b de $20^{cm},1$ de longueur et $0^{cm},5$ de diamètre a été entourée en son milieu par un anneau b' de 109 spires, et le tout placé dans l'axe d'une bobine B beaucoup plus longue ayant 8,61 spires par centimètre.

Les circuits B et b' étant reliés séparément à deux galvanomètres balistiques, on met la bobine b en communication avec une pile. L'établissement et la suppression du courant produisent des décharges induites dans les bobines B et b'.

La comparaison des résultats a donné $19^{cm},9$ pour la distance des pôles, au lieu de $20^{cm},1$; l'erreur était donc encore d'un centième, ce qui correspond à peu près au degré d'approximation des expériences.

Influence de la trempe. — On a toujours aimanté les barreaux en les faisant passer un certain nombre de fois dans une bobine magnétisante parcourue par un courant très intense. Quelques passes suffisaient, en général, pour donner le maximum d'aimantation; mais on continuait habituellement l'opération jusqu'à vingt passes succes-

sives, afin de rendre les résultats tout à fait comparables.

Les barreaux étudiés étaient toujours des cylindres à section circulaire; pour abréger, j'indiquerai leurs dimensions par une expression telle que $20 \times 0,4$, dans laquelle le premier facteur représente la longueur, et le second le diamètre, évalués en centimètres.

Un barreau, en acier naturel, de $39,6 \times 0,4$, a subi deux aimantations différentes avec retour à l'état neutre dans l'intervalle : la distance des pôles s'est trouvée de 30,8 et de 31,43.

Aimanté de nouveau après la trempe, ce barreau a pris naturellement une quantité de magnétisme beaucoup plus grande et la distance des pôles est devenue de 35. La distance de chaque pôle à l'extrémité la plus voisine était, dans le premier cas, de 4,4 et de 4,1; dans le second, elle se réduisait à 2,3.

Ce résultat est général. La trempe a pour effet de rapprocher les pôles des extrémités, en même temps qu'elle augmente la masse de chacun d'eux, et ces deux causes interviennent dans l'accroissement du moment magnétique.

Au lieu de tremper les barreaux dans toute leur étendue, on peut porter seulement les extrémités au rouge vif, ce qui est facile avec des tiges de petit diamètre, avant de les plonger dans l'eau, de manière à localiser la trempe dans le voisinage de la région où doivent se trouver les pôles.

Quand on aimante un barreau ainsi préparé et qu'on étudie son spectre magnétique par la limaille de fer, il semble que l'on ait obtenu une concentration beaucoup plus grande du magnétisme, car la limaille s'attache à peine dans la région non trempée et forme aux extrémités des houppes en tête de loup qui paraissent séparées de la partie précédente par une zone neutre.

L'expérience ne confirme pas cette apparence. Deux

barreaux de même acier, l'un de 19,9 × 0,4 et l'autre de 19,5 × 0,4, ont été également trempés aux deux bouts. La distance polaire a été 15,17 pour le premier et 14,74 pour le second, ce qui donne 2,08 et 2,06 comme distance des pôles aux extrémités ; ce résultat diffère peu de la distance 2,7 qu'on a obtenue avec le premier barreau trempé dans toute sa longueur. L'avantage de ce mode particulier de trempe est réel, mais beaucoup moindre que l'aspect des spectres magnétiques ne semblerait l'indiquer.

Influence des chocs. — Il est bien connu que les chocs modifient le magnétisme des barreaux dans des proportions considérables. Il suffit, par exemple, de laisser tomber sur le parquet, d'une hauteur de 1^m, les barreaux de dimensions analogues à ceux dont je faisais usage, pour faire disparaître complètement au premier choc le magnétisme temporaire du fer doux ; quelques chutes suffisent également pour ramener à l'état neutre un barreau d'acier non trempé.

Les chocs ne sont pas aussi efficaces sur un barreau trempé, mais ils diminuent encore beaucoup le magnétisme et en modifient la distribution. Le simple aspect des spectres magnétiques indique manifestement que l'aimantation est plus régulière après le choc et que les pôles sont plus voisins des extrémités.

On appréciera cette influence par le Tableau suivant, dans lequel 2 L désigne la distance des pôles, *d* la distance des pôles aux extrémités et *m* une quantité proportionnelle à la masse magnétique par un facteur qui varie d'une expérience à l'autre par suite du changement des résistances :

Barreau (19,9 × 0,4) *trempé dans toute son étendue.*

	2 L.	*d.*	*m.*
Première expérience.....	14,5	2,7	86,0
Après plusieurs chutes.....	15,07	2,4	34,1

	2L.	d.	m.
Deuxième expérience.....	13,74	3,08	46,6
Après 6 chutes.....	14,77	2,56	19,5
Troisième expérience.....	14,11	2,90	67,0
Après 3 chutes.....	14,79	2,55	23,3

Barreau (19,5 × 0,4) *trempé aux deux bouts.*

Première expérience.....	13,70	2,90	46,7
Après 5 chutes.....	14,54	2,48	16,0
Deuxième expérience.....	13,95	2,77	60,7
Après 2 chutes.....	14,67	2,41	31,4
Après 10 chutes.....	15,22	2,14	26,2

Des aimantations successives d'un même barreau ne donnent pas aux pôles la même position; mais, dans chaque série d'expériences, les chocs ont pour effet de rapprocher les pôles des extrémités et de diminuer la quantité de magnétisme, au point de le réduire quelquefois au tiers de sa valeur primitive.

Rupture d'un aimant. — La rupture d'un barreau d'acier est une opération mécanique qui produit nécessairement une vibration analogue à celle des chocs. J'ai cherché dans quelles limites on peut admettre, comme on l'a fait quelquefois, même pour un barreau de grande longueur relative, que la masse magnétique m et la distance d des pôles aux extrémités restent constantes après la rupture.

Barreau (39,6 × 0,4) *trempé.*

	2L.	d.	m.	Perte relative.
Barreau entier.....	35	2,3	116,1	
Fragment de 20^{cm}.....	14,55	2,72	104,1	0,10

Barreau (16,2 × 0,15) *trempé.*

Barreau entier.....	$m = 14,1$	
Premier morceau plus long.	10,1	0,29
Second morceau plus court.	9,3	0,34

Barreau (17,4 × 0,15) *trempé.*

	m.	Perte relative.
Après une chute.....	15,1	.. »
Premier morceau plus long.	13,9	0,08
Second morceau plus court.	13,0	0,14

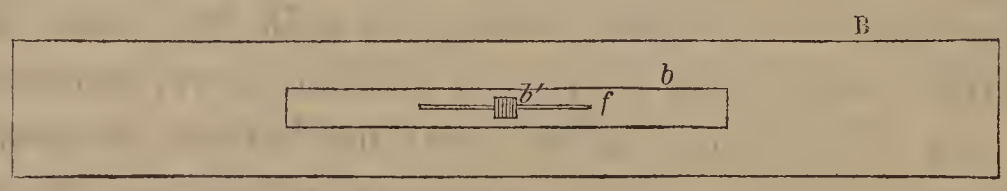
On voit que la rupture éloigne les pôles des extrémités et diminue toujours le magnétisme. Ce dernier effet est d'autant plus grand que le fragment sur lequel on opère est plus court, et il devient beaucoup moindre quand l'aimant a déjà été affaibli par des chocs.

IV. — Aimantation temporaire.

La même méthode peut être appliquée à l'étude de l'aimantation du fer, mais elle exige des précautions particulières.

Le barreau de fer *f* est situé dans l'intérieur d'une bobine magnétisante *b* de longueur beaucoup plus grande;

Fig. 1.



il est entouré en son milieu par un anneau de fils *b'* qui servira à mesurer comme précédemment la masse magnétique, et le tout est placé dans une bobine B destinée à déterminer le moment magnétique.

Comme la position des pôles ne dépend que du rapport des décharges induites dans les circuits B et *b'*, et que les observations doivent être simultanées, on pourrait chercher à déterminer ce rapport directement en équilibrant les décharges par des résistances convenables sur un galvanomètre balistique différentiel. J'ai fait quelques essais dans cette voie, mais la disposition expérimentale est

compliquée et l'expérience présente de grandes difficultés, dont la principale tient sans doute à ce que les décharges que l'on veut comparer ne se produisent pas rigoureusement à la même époque et n'ont pas la même durée.

Il m'a paru plus simple d'employer deux galvanomètres balistiques différents G et g', respectivement en rapport avec les circuits B et b', et d'avoir recours à deux observateurs.

On doit remarquer aussi que les variations du courant dans la bobine magnétisante b modifient la décharge dans le galvanomètre balistique G.

On peut corriger cette erreur par une expérience à blanc où l'on supprimera le fer ; il est encore préférable de la compenser en mettant dans les deux circuits respectifs des bobines b et B deux bobines auxiliaires qui aient le même coefficient d'induction mutuelle et pour lesquelles le sens de l'enroulement tend à produire une décharge de signe contraire à la première.

La bobine magnétisante émet également un flux de force dans l'anneau b' et l'on peut corriger l'erreur par une expérience à blanc ; en fait, cette correction est extrêmement faible.

Enfin il est nécessaire d'introduire un galvanomètre g sur le circuit de la bobine magnétisante pour évaluer le courant et en déduire le champ. Cette bobine avait 15,97 spires par centimètre, de sorte que pour un courant d'un ampère ou 0,1 (C. G. S.), l'intensité du champ est

$$4\pi \times 1,597 = 20,07 \text{ (C. G. S.)}.$$

Les expériences pouvaient être faites de trois manières différentes, soit à la fermeture du courant principal, soit à la rupture, soit encore en renversant le sens de ce courant. Dans chaque cas, les résultats correspondent à la variation du magnétisme, mais ils changent très peu avec le mode d'opération.

Un premier problème consiste à chercher si la position des pôles dépend de la force magnétisante; on en jugera par les résultats suivants :

Barreau de fer (20,7 × 0,3).

	Courant principal en ampères.	Champ (C. G. S.).	Distance des pôles aux extrémités *d*.
Première expérience.....	0,05 à 0,35	1 à 7	3,04
	0,52	10,4	2,79
	1,10	22	2,40
	2,85	57	1,44
Deuxième expérience....	0,32	6,4	2,86
	0,50	10	2,81
	1,45	29	2,12
	2,70	54	1,73
Troisième expérience....	0,40	8	2,90
	0,58	11,6	2,79
	2,1	42	1,94

Barreau de fer (10 × 0,3).

Première expérience.....	0,19	3,8	1,63
	0,35	7	1,51
Deuxième expérience....	0,56	11,2	1,56
	1,17	23,4	1,54
	2,0	40	1,53

Les pôles se rapprochent d'autant plus des extrémités que le champ est plus intense, et ce déplacement est beaucoup moindre pour les barreaux courts. La position des pôles ne diffère pas beaucoup de celle qu'on observe dans les barreaux d'acier trempé de mêmes dimensions.

Plusieurs autres questions se présentent au sujet de ces expériences. Nous n'avons pas distingué les résultats obtenus par les différents modes d'aimantation, mais ils ne sont pas exactement les mêmes dans tous les cas.

En réalité, quand on aimante un fil de fer dans une bobine par un courant d'intensité donnée que l'on supprime et que l'on rétablit un certain nombre de fois, la longueur magnétique est généralement moindre pour la première opération que pour les suivantes, comme si le fer s'accoutumait aux courants répétés.

Au contraire, l'inversion du courant donne toujours une longueur magnétique moindre que l'établissement ou la suppression : la différence est d'environ 2 pour 100.

L'acier donne des résultats analogues. Avec des barreaux de 20 × 0,4 par exemple, on a trouvé :

Courant.	Champ.	*d*.
0,6.....	12	2,49
1,18.....	23,6	2,49
2,05.....	41	1,81

L'influence des inversions est alors plus manifeste, car la diminution de la longueur magnétique s'élève, suivant les cas, à 4 et même à 12 pour 100.

Coulomb a indiqué comme une règle empirique que l'on peut partager les barreaux aimantés en deux catégories : les barreaux *courts*, dans lesquels le rapport de la longueur au diamètre est inférieur à 50, et les barreaux *longs*, où ce rapport est supérieur à 50. Dans les premiers, la distance du pôle à l'extrémité est le tiers de la demi-longueur du barreau ; dans les autres, cette distance est le tiers de vingt-cinq fois le diamètre. Ces nombres signifient que la courbe des densités de la couche fictive peut être représentée par une droite qui part du centre pour les aimants courts et d'une distance à l'extrémité égale à vingt-cinq fois le diamètre pour les barreaux longs.

D'après la règle de Coulomb, un barreau de 20,7 × 0,3 serait long et la distance du pôle à l'extrémité devrait être

$$\frac{1}{3}\,25 \times 03 = 2,5;$$

cette valeur est très approchée du résultat moyen des expériences qui précèdent.

Un barreau de $10 \times 0,3$ serait court et la distance du pôle à l'extrémité doit être

$$\frac{1}{3}5 = 1,66,$$

valeur un peu plus grande que celle des expériences.

Les barreaux d'acier étudiés plus haut, dont les dimensions sont sensiblement $20 \times 0,4$, se trouvent à la limite des deux catégories de Coulomb, et la distance des pôles aux extrémités devrait être

$$\frac{1}{3}10 = 3,33.$$

L'expérience a toujours donné des valeurs sensiblement plus faibles.

V. — Aimantation induite sur les barreaux courts.

Quand on cherche à déterminer les propriétés magnétiques du fer, il est nécessaire d'éliminer la réaction due à l'aimantation elle-même ou la force démagnétisante; on utilise alors soit des baguettes cylindriques d'une très grande longueur par rapport à leur diamètre, soit des anneaux, soit plus généralement des circuits magnétiques fermés de forme quelconque. Les variations produites dans l'aimantation se déduisent alors de la décharge induite dans une bobine de fils qui entoure le fer.

On sait que le coefficient k d'aimantation, qui est le rapport de l'intensité d'aimantation à la force magnétisante, croît d'abord avec le champ, passe par un maximum et diminue ensuite lentement. Le maximum a lieu pour des champs qui varient de 1 à 5 (C. G. S.), suivant la qualité du fer, et peut s'élever jusqu'à 350.

Nous examinerons ici une autre question [1] qui présente un intérêt de nature différente, c'est l'aimantation de barreaux dont les dimensions transversales sont de même ordre que la longueur.

Les barreaux à étudier sont placés dans l'intérieur d'une bobine magnétisante et l'on détermine leur moment par la déviation produite sur l'aiguille d'un déclinomètre, en ayant soin de compenser par un cadre auxiliaire l'action directe de la bobine sur le déclinomètre.

Si l'aiguille est extrêmement petite et placée dans le plan équatorial du barreau, à une distance R de son milieu, qu'on appelle H la composante horizontale du champ terrestre, M le moment magnétique du barreau, la déviation α du déclinomètre satisfait à l'équation

$$H R^3 \tang \alpha = M \left[1 - \frac{3}{2} \frac{l^2}{R^2} \right].$$

Le facteur l représente à peu près la demi-longueur magnétique L du barreau, et le terme de correction $\frac{3}{2} \frac{l^2}{R^2}$ peut être évalué d'une manière approximative, mais il est facile aussi de choisir la distance R de façon que ce terme soit négligeable. L'expérience donnera donc le moment magnétique M.

Soient V le volume du barreau, A l'intensité moyenne d'aimantation définie par la condition $M = AV$, F la force magnétisante; on peut appeler coefficient moyen d'aimantation le rapport

$$f_1 = \frac{A}{F} = \frac{M}{FV}.$$

L'expérience montre que ce coefficient diminue rapidement, dès que le rapport λ de la longueur du barreau à son diamètre n'est plus très grand, et ne tarde pas à devenir

---

[1] MASCART, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 993; 1886.

de même ordre que le coefficient f_2 relatif à l'aimantation transversale, déterminé de la même manière.

En formant des cylindres à section circulaire, de 9^{cm} de longueur, avec des paquets d'un même fil de fer, on a obtenu les résultats suivants :

λ.	F.	f_1.	f_2.
3,3.....	1,3	0,70	»
	2,0	0,71	0,13
	3,1	0,74	0,13
	6,9	0,79	0,16
5,0.....	1,3	1,04	»
	3,1	1,13	0,12
	5,7	1,21	0,14
	7,0	1,26	0,16
7,5.....	1,4	1,45	»
	3,1	1,84	»
	5,7	1,95	0,14
	7,0	2,03	0,15
12,3.....	1,2	2,81	»
	3,1	3,04	»
	5,7	3,37	0,12
	7,0	3,51	0,16

Les coefficients f_1 et f_2 augmentent d'une manière manifeste avec la force magnétisante, dans les limites des expériences; mais cette variation est très faible, surtout pour les cylindres très courts.

On sait, d'ailleurs, que le coefficient moyen d'aimantation transversale d'un cylindre circulaire de longueur indéfinie a pour expression

$$f_2 = \frac{k}{1 + 2\pi k} = \frac{1}{2\pi\left(1 + \frac{1}{2\pi k}\right)} = \frac{0,159}{1 + \frac{1}{2\pi k}}.$$

Ce coefficient doit donc être inférieur à 0,159; l'expérience donne des valeurs très voisines de la limite.

Comme il est surtout utile d'étudier l'action de champs de même ordre que le champ terrestre, j'ai déterminé pour des parallélépipèdes en fer doux et en acier les coefficients moyens d'aimantation f_1, f_2 et f_3, parallèlement aux trois arêtes. Voici le résumé des expériences :

Barreaux de fer.

Dimensions.	F.	f_1.	f_2.	f_3.
9 × 3 × 2	0,13	0,61	»	»
	0,44	0,68	0,29	0,15
	0,87	0,70	0,28	0,18
	1,12	0,68	0,26	0,17
	4,6	0,74	0,21	0,14
	7,3	0,72	0,20	0,13
	9,9	0,69	0,20	0,13
9 × 2 × 2	0,13	0,87	»	»
	0,43	0,90	0,25	»
	0,85	0,84	0,24	»
	1,10	0,88	0,22	»
	4,5	0,91	0,16	»
	7,3	0,88	0,16	»
	9,8	0,85	0,15	»
9 × 2 × 1	0,13	1,14	»	»
	0,43	1,28	»	0,18
	0,84	1,39	0,29	0,18
	1,10	1,31	0,27	0,12
	4,0	1,37	0,21	0,10
	7,0	1,34	0,22	0,11
	9,8	1,31	0,22	0,11
9 × 1 × 1	0,13	1,78	0,16	»
	0,42	1,65	»	»
	0,84	1,77	0,13	»
	1,10	1,79	0,18	»
	3,9	2,01	0,12	»
	7,0	2,02	0,15	»
	9,8	1,97	0,15	»

Barreaux d'acier.

Dimensions.	F.	f_1.	f_2.	f_3.
9 × 3 × 2	0,13	0,69	0,28	0,19
	0,44	0,68	0,27	0,19
	0,85	0,68	0,27	0,19
	1,08	0,69	0,27	0,18
9 × 2 × 2	0,12	0,79	0,22	»
	0,41	0,78	0,22	»
	0,86	0,75	0,21	»
	1,04	0,79	0,22	»
9 × 2 × 1	0,12	1,07	0,30	0,17
	0,40	1,08	0,30	0,16
	0,80	1,08	0,30	0,16
	1,03	1,09	0,30	0,16
9 × 1 × 1	0,12	1,53	0,22	»
	0,39	1,63	0,22	»
	0,78	1,63	0,20	»
	1,01	1,62	0,22	»

Acier trempé.

9 × 1 × 1	0,13	0,97	0,21	»
	0,42	0,97	0,22	»
	0,83	0,96	0,20	»
	1,07	0,98	0,22	»

Malgré les irrégularités que présentent quelques-uns de ces résultats, il s'en dégage néanmoins des conclusions évidentes :

1° Les coefficients d'aimantation moyenne restent à peu près constants quand la force magnétisante varie dans des limites assez étendues ;

2° L'aimantation longitudinale de l'acier, toutes choses égales, est plus petite que celle du fer, tandis que l'aimantation transversale a plutôt une tendance à augmenter, de sorte que la différence des coefficients est beaucoup moindre ;

3° Pour l'acier trempé, l'aimantation longitudinale est encore plus faible et se réduit à la moitié environ de celle du fer.

Dans le cas d'aimantations aussi faibles et avec la proportionnalité reconnue par expérience, les aimantations différentes se superposent, c'est-à-dire que l'aimantation due à des champs différents est la résultante des aimantations produites par chacun d'eux, ou que l'action d'un champ peut être remplacée par celles de trois composantes choisies dans des directions arbitraires.

D'une manière plus générale, lorsqu'un corps magnétique isotrope est placé dans un champ, il y a trois directions rectangulaires pour lesquelles l'aimantation est parallèle à la force magnétisante, avec des coefficients différents f_1, f_2 et f_3 ; ces coefficients jouent le même rôle que les coefficients principaux d'aimantation d'une sphère anisotrope.

Supposons que $f_1 > f_2$ et que le corps considéré soit mobile autour d'un axe parallèle à la troisième direction principale dans un champ dont la composante perpendiculaire à cet axe est H.

Si α est l'angle du champ H avec la direction de plus grande aimantation f_1, les aimantations dues aux deux composantes du champ parallèle aux directions principales sont

$$A_1 = f_1 H \cos\alpha,$$
$$A_2 = f_2 H \sin\alpha.$$

On voit aisément que l'aimantation résultante peut aussi être considérée comme la superposition de deux autres, l'une $f_2 H$ parallèle au champ, l'autre parallèle à la direction principale de plus grande aimantation, et qui a pour valeur $(f_1 - f_2) H \cos\alpha$.

Cette dernière est la seule qui tende à faire tourner le corps et le moment C du couple dû à l'action du champ est

$$C = (f_1 - f_2) V H^2 \sin\alpha \cos\alpha.$$

Pour des déviations très petites, le couple se réduit à $(f_1 - f_2)VH^2\alpha$, et le corps effectue des oscillations pendulaires.

VI. — Induction sur les aimants.

Ce phénomène est très important à considérer dans les expériences où l'on cherche à évaluer en mesures absolues les éléments du magnétisme terrestre. La méthode la plus fréquemment employée consiste à déterminer, à l'aide des oscillations, le produit MH du moment magnétique d'un barreau par la composante horizontale et le quotient $\frac{M}{H}$ par la déviation que ce barreau imprime à un déclinomètre. Dans le second cas, l'aimantation rigide intervient seule, puisque le barreau est perpendiculaire au méridien magnétique et que son aimantation induite transversale a une influence négligeable. Dans le premier, au contraire, l'aimant se comporte comme si son moment magnétique était augmenté de $(f_1 - f_2)VH$, de sorte que l'expérience donne en réalité l'expression

$$H[M + (f_1 - f_2)VH] = HM\left[1 + \frac{(f_1 - f_2)VH}{M}\right].$$

Si A est l'intensité moyenne de l'aimantation rigide, le terme de correction devient

$$i = \frac{(f_1 - f_2)VH}{AV} = (f_1 - f_2)\frac{H}{A}.$$

Supposons que, pour un barreau aimanté dont la longueur est de 10 fois le diamètre, les coefficients d'aimantation induite soient les mêmes que ceux qui ont été trouvés précédemment dans le cas de l'acier trempé, c'est-à-dire $f_1 = 0,98$, $f_2 = 0,22$, ou $f_1 - f_2 = 0,76$, et que l'aimantation moyenne du barreau soit égale à 200, ce qui est une valeur assez élevée. La composante H étant 0,195 à Paris,

le terme de correction serait

$$0,76\,\frac{0,195}{200} = 0,0007.$$

L'erreur commise, quand on ne tient pas compte de l'aimantation induite, serait d'environ $\frac{1}{1000}$.

La méthode d'induction peut être utilisée pour déterminer directement le moment magnétique produit par un champ extérieur dans un barreau de forme quelconque déjà aimanté; mais, avec les barreaux courts, elle ne permet pas de connaître la quantité de magnétisme correspondante, parce que le terme de correction relatif au flux de force qui traverse la section moyenne prend alors trop d'importance.

J'ai recherché d'abord l'influence du champ terrestre en plaçant l'aimant à étudier dans une longue bobine cylindrique horizontale, mobile autour d'un axe vertical. Le fil de cette bobine est relié à un second cadre porté par le même axe, et dont la surface est telle que l'induction totale de la Terre sur le circuit soit nulle pendant tous les déplacements du système. La décharge induite proviendra donc uniquement des changements produits dans le moment magnétique de l'aimant.

La bobine cylindrique étant placée dans une direction perpendiculaire au méridien magnétique, on la fait tourner brusquement de 90°. La décharge indiquée par le galvanomètre balistique est proportionnelle à la variation du moment magnétique parallèle à l'axe du cylindre. Il suffit alors de remettre la bobine dans sa première position et d'enlever l'aimant pour obtenir une décharge proportionnelle au moment magnétique rigide. On modifie dans chaque cas la résistance générale du circuit, afin que les impulsions du galvanomètre balistique soient du même ordre de grandeur.

J'ai trouvé ainsi que, pour un aimant de $9 \times 1 \times 1$, dont l'intensité moyenne d'aimantation était 150, le rapport du moment magnétique longitudinal, induit par la composante horizontale du champ terrestre, au moment magnétique permanent était de 0,0012.

Le même appareil permettrait, au moins en principe, d'étudier l'aimantation induite transversale, mais l'expérience présente de plus grandes difficultés. Il est nécessaire, en effet, d'augmenter le diamètre et par suite la longueur de la bobine cylindrique; la résistance du circuit devient alors beaucoup plus grande, et l'on est obligé de rendre le galvanomètre extrêmement sensible, aux dépens de la stabilité, afin que les impulsions restent mesurables.

Pour obtenir un champ d'une étendue plus grande, j'ai utilisé deux cadres de $1^m,88$ de rayon, distants de $1^m,68$, et portant chacun 256 tours de fil. Lorsque le circuit ainsi formé est parcouru par un courant, le champ reste sensiblement uniforme dans un espace de plus de $0^m,60$ de diamètre. On a donc pu y placer une longue bobine cylindrique de 11^{cm} de diamètre, sur laquelle l'induction du cadre était compensée par quelques tours de fil de 1^m de rayon. En introduisant dans la bobine un aimant de $9 \times 1 \times 1$, de manière que son axe soit tantôt parallèle et tantôt perpendiculaire à celui de la bobine, la décharge induite dans le circuit de cette bobine pendant la fermeture ou l'ouverture du courant qui servait à produire le champ extérieur est, dans chaque cas, proportionnelle au moment magnétique temporaire; on en déduit le rapport des coefficients moyens f_1 et f_2 d'aimantation longitudinale et transversale. Avec un champ de 0,71, ce rapport s'est trouvé de 4,6. La moyenne des valeurs obtenues pour un barreau de mêmes dimensions non aimanté avec des champs de 0,13 à 1,07 est $\frac{97}{21,5} = 4,52$; c'est à peu près le même résultat.

On peut enfin se demander si le moment magnétique longitudinal induit dépend de la direction du champ inducteur par rapport à celle de l'aimantation primitive. Il est clair qu'avec des champs relativement intenses il est plus facile de diminuer que d'augmenter l'aimantation d'un barreau; mais l'expérience montre que, pour des champs faibles comme ceux qui étaient en jeu, la différence, si elle existe, reste au-dessous des erreurs d'observation.

Il résulte finalement de cette étude expérimentale que l'induction de la Terre sur un barreau d'acier aimanté ne diffère pas sensiblement de celle qui se produirait sur le même barreau trempé n'ayant pas d'aimantation initiale.

VII. — Correction relative au champ terrestre.

On pourrait ainsi connaître l'aimantation induite par la Terre sur les barreaux qui servent à déterminer les éléments du magnétisme terrestre; mais l'expérience exige une installation toute spéciale, et il serait important de trouver d'autres méthodes plus faciles à appliquer.

Lamont [1] dispose le barreau à étudier dans une direction verticale, sur l'équipage d'un théodolite magnétique, de façon que l'une de ses extrémités soit voisine du plan horizontal qui passe par l'aiguille du déclinomètre. Le pôle S du barreau étant alternativement en haut et en bas, l'aimantation induite est due à la composante verticale Z du champ terrestre, et le moment magnétique réel peut être représenté, suivant le cas, par $M + fVZ$ ou $M - f'VZ$. Le barreau étant, pour chaque observation, dans un plan perpendiculaire à l'aiguille, les déviations correspondantes α et α' satisfont à la relation

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'} = \frac{M + fVZ}{M - f'VZ} = \frac{A + fZ}{A - f'Z},$$

[1] Lamont, *Handbuch des Erdmagnetismus*, p. 152; 1849.

Si l'on suppose que les coefficients f et f' soient égaux, il en résulte

$$\frac{fZ}{A} = \frac{\operatorname{tang}\frac{\alpha - \alpha'}{2}}{\operatorname{tang}\frac{\alpha + \alpha'}{2}}.$$

Comme les déviations α et α' sont très peu différentes, on peut écrire, en appelant I l'inclinaison,

$$\frac{fH}{A} = \frac{fZ}{A \operatorname{tang} I} = \frac{\alpha - \alpha'}{2 \operatorname{tang} I \operatorname{tang} \alpha}.$$

Des retournements convenables permettent d'éliminer autant que possible les défauts de symétrie; mais la méthode a l'inconvénient que la quantité à déterminer est donnée par la différence très petite de deux angles très grands.

Lamont admettait en outre, sans raison suffisante (1), que les aimantations induites sont inégales et dans le rapport de 4 à 3. Enfin, on a vu que le terme de correction ainsi obtenu n'est pas exactement celui qui convient pour réduire les mesures relatives aux oscillations; il serait trop grand d'environ $\frac{1}{4}$ pour un barreau dont la longueur est 10 fois le diamètre.

M. Joule (2) a indiqué une méthode qui paraît d'abord plus satisfaisante. Deux barreaux à peu près identiques, de moments M_1 et M_2, sont montés sur le même équipage parallèlement entre eux, et à une distance telle que l'action de l'un sur le milieu de l'autre soit sensiblement égale au champ terrestre. Il semble que l'induction de la Terre soit supprimée et que l'oscillation du système ne dépende que du moment total de l'aimantation rigide $M_1 + M_2$; mais il se produit toujours une aimantation transversale, et il

(1) Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. XXII, p. 411; 1884.

(2) Joule, *Proceed. of the Manchester litt. and phil. Soc.*, Vol. VI, p. 129; 1867.

reste un terme de correction $-f_2 \frac{H}{A}$. Si K est le moment d'inertie du système et n le nombre des oscillations par seconde, on a donc, en réalité,

$$(1) \qquad (M_1 + M_2) H \left(1 - f_2 \frac{H}{A}\right) = \pi^2 K n^2.$$

Les deux barreaux oscillants seuls donneraient, de même,

$$(2) \qquad \begin{cases} M_1 H (1 + i_1) = \pi^2 K_1 n_1^2, \\ M_2 H (1 + i_2) = \pi^2 K_2 n_2^2. \end{cases}$$

Le rapport des moments M_1 et M_2 est déterminé par ces dernières équations, quand on y suppose $i_1 = i_2 = i$.

En posant

$$f_2 \frac{H}{A} = \frac{f_2}{f_1 - f_2} (f_1 - f_2) \frac{H}{A} = pi$$

et divisant membre à membre la somme des équations (2) par l'équation (1), on obtient

$$(3) \qquad \frac{K_1 n_1^2 + K_2 n_2^2}{K n^2} = \frac{1 + i}{1 - pi} = 1 + (1 + p) i.$$

La valeur ainsi déterminée pour le terme de correction i dépend de celle que l'on attribue au rapport

$$p = \frac{f_2}{f_1 - f_2}.$$

Ce rapport n'est pas connu, mais on a vu par les expériences directes qu'il est environ $\frac{1}{4}$ pour des barreaux dont la longueur est 10 fois le diamètre. Si donc on néglige dans la méthode de Joule l'influence de l'aimantation transversale, l'erreur relative que l'on commet dans la valeur de i peut être très notable.

La méthode suivante ne paraît pas sujette aux mêmes objections. Les oscillations d'un barreau aimanté suspendu à un fil sans torsion donnent d'abord l'équation

$$(4) \qquad MH(1 + i) = \pi^2 K n^2.$$

On porte ensuite le barreau par une suspension bifilaire dont le couple relatif à une déviation α est $C \sin\alpha$. Si l'axe magnétique est parallèle au méridien magnétique et qu'on fasse osciller le système, on aura, en appelant K' le moment d'inertie,

$$C + HM(1 + i) = \pi^2 K' n'^2.$$

On tourne ensuite l'équipage de 180°, de manière que l'aimantation induite soit de signe contraire au moment magnétique rigide. Le nombre n'' des oscillations est alors, en supposant que l'induction reste la même,

$$C - HM(1 - i) = \pi^2 K' n''^2.$$

On en déduit, par soustraction ou addition,

$$(5) \qquad 2HM = \pi^2 K'(n'^2 - n''^2),$$

$$(6) \qquad 2(C + HM i) = \pi^2 K'(n^2 + n''^2).$$

Les équations (4) et (5) donnent

$$(\mathrm{I}) \qquad 1 + i = \frac{2K}{K'} \frac{n^2}{n'^2 - n''^2}.$$

L'expérience comporte plusieurs contrôles. En effet, pour éliminer le coefficient C, il suffit de tordre le bifilaire à la partie supérieure d'un angle ω, tel que le barreau soit ramené à peu près dans la position transversale. La déviation θ du barreau satisfait alors à la condition

$$(7) \qquad C \sin(\omega - \theta) = HM \sin\theta,$$

et l'équation (6) devient

$$(6') \qquad 2HM\left[i + \frac{\sin\theta}{\sin(\omega - \theta)}\right] = \pi^2 K'(n'^2 + n''^2).$$

Les équations (5) et (6') donnent ainsi une autre expression pour la valeur de i :

$$(\mathrm{II}) \qquad i + \frac{\sin\theta}{\sin(\omega - \theta)} = \frac{n'^2 + n''^2}{n'^2 - n''^2}.$$

En outre, si le barreau est dévié de l'angle α, le couple C' qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre, par suite de la torsion du fil et de l'aimantation rigide, est

$$C' = HM \sin(\theta + \alpha) - C \sin(\omega - \theta - \alpha)$$

ou, en tenant compte de (7),

$$C' = \frac{HM}{\sin(\omega - \theta)} [\sin(\theta + \alpha) \sin(\omega - \theta) - \sin\theta \sin(\omega - \theta - \alpha)].$$

Remplaçant les produits de sinus par des différences de cosinus, il vient

$$C' = \frac{HM}{2\sin(\omega - \theta)} [\cos(\omega - \alpha) - \cos(\omega + \alpha)] = HM \frac{\sin\omega}{\sin(\omega - \theta)} \sin\alpha.$$

Ce couple étant proportionnel au sinus de la déviation, le barreau oscille, à ce point de vue, comme s'il était situé dans un champ uniforme parallèle à la direction d'équilibre, et dont l'intensité serait

$$H' = H \frac{\sin\omega}{\sin(\omega - \theta)}.$$

En y ajoutant le couple relatif à l'induction, qui est dans le cas actuel

$$H(f_2 - f_1)HV = HM(f_2 - f_1)\frac{H}{A} = -HMi,$$

le nombre N des oscillations relatif à la position transverse est

$$HM\left[\frac{\sin\omega}{\sin(\omega - \theta)} - i\right] = \pi^2 K' N^2.$$

Comparant avec (5), il en résulte

$$\text{(III)} \qquad \frac{\sin\omega}{\sin(\omega - \theta)} - i = \frac{2N^2}{n'^2 - n''^2},$$

ce qui fournit une troisième manière pour calculer i.

Les équations (II) et (III) montrent que les nombres obtenus par expérience doivent satisfaire à la condition

$$\frac{2N^2 + n'^2 + n''^2}{n'^2 - n''^2} = \frac{\sin\theta + \sin\omega}{\sin(\omega - \theta)} = \frac{\sin\dfrac{\omega + \theta}{2}}{\sin\dfrac{\omega - \theta}{2}}.$$

M. Moureaux a fait une série d'expériences sur l'application de ces différentes méthodes aux barreaux des théodolites magnétiques employés à l'observatoire du Parc Saint-Maur. Les observations exigent des précautions particulières parce qu'elles durent quelques heures, qu'il est nécessaire d'éliminer les moindres variations du champ terrestre et par suite d'opérer aux moments de plus grand calme magnétique. La quantité que l'on cherche à déterminer est en effet très petite et doit être, dans tous les cas, donnée par la différence de deux nombres beaucoup plus grands. Je citerai seulement comme exemples les résultats obtenus avec les barreaux d'une petite boussole de Brunner, pour lesquels l'intensité moyenne d'aimantation était d'environ 200.

Les barreaux 1 et 2 ont donné, par la méthode de Joule, en faisant $p = \frac{1}{4}$:

Date.	i.
25 juillet 1889	0,0028
25 »	0,0033
25 »	0,0025
26 »	0,0029
27 »	0,0027

Des trois méthodes qui suivent, la première (I) paraît la plus satisfaisante, parce qu'elle n'exige que la mesure de trois quantités de même nature n, n' et n'', les moments d'inertie pouvant être maintenus identiques dans toutes les expériences.

En l'appliquant à un troisième barreau de la boussole, on a trouvé :

Date.	i.
28 juin 1889	0,0024
5 juillet	0,0018
8 juillet	0,0041
10 juillet	0,0010

Il est nécessaire que ces observations soient poursuivies avec soin et je n'y insisterai pas plus longuement. Il paraît résulter cependant de ce qui précède que le coefficient i est voisin de 0,002; comme la moitié seulement de ce coefficient intervient dans la correction relative à la composante horizontale du champ terrestre, l'erreur relative due à l'aimantation induite sur les barreaux est d'environ 0,001. On voit par là combien il est difficile de connaître avec quatre chiffres exacts la valeur numérique du champ terrestre.

RÉACTIONS ENTRE L'ACIDE CHROMIQUE ET L'EAU OXYGÉNÉE;

PAR M. BERTHELOT.

Les réactions singulières de l'eau oxygénée, si longtemps regardées comme le type mystérieux des actions de présence, peuvent être interprétées aujourd'hui par la Thermochimie, en raison de l'excès d'énergie emmagasinée dans cette combinaison, corps endothermique et dès lors éminemment plastique et apte à former toute une série de composés suroxydés, de moins en moins stables, lesquels se détruisent spontanément, après avoir pris naissance dans les premiers moments du contact de l'eau oxygénée avec les acides et les oxydes métalliques. De là ce paradoxe apparent d'un composé oxydant qui détermine des actions réductrices, paradoxe qui s'explique par le caractère exothermique des métamorphoses successives : je

veux dire aussi bien des décompositions que des combinaisons qui les ont précédées. Bref, les états intermédiaires du système et sa transformation totale répondent à des dégagements de chaleur toujours croissants, conformément au principe du travail maximum. C'est là ce que j'ai établi par l'étude chimique et thermique des réactions de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, sur les alcalis, sur l'éther, sur l'acide sulfurique, sur l'acide permanganique, etc. ([1]).

La réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique n'échappe pas à cette loi, ainsi que je vais le démontrer.

On sait que l'eau oxygénée réagit sur l'acide chromique en développant une coloration bleue transitoire, due à un composé que l'on peut isoler par agitation de la liqueur avec de l'éther. Ce composé, découvert par Barreswil, il y a quarante ans, et désigné par lui sous le nom d'*acide perchromique*, a été l'objet des recherches de nombreux chimistes ; son instabilité n'a pas permis d'en établir la constitution avec une certitude parfaite. Barreswil lui attribuait la formule Cr^2O^7, correspondante à celle de l'acide permanganique. M. Moissan, qui en a fait dans ces derniers temps une analyse plus exacte, a reconnu que le corps séparé par l'action dissolvante de l'éther répond aux rapports $CrO^3 + HO^2$: ce serait une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée, analogue à des composés du même ordre que j'ai eu occasion d'observer. Remarquons que ces rapports répondent à un excès d'oxygène égal au tiers de celui de l'acide chromique ; tandis que la formule Cr^2O^7 exige seulement un excès d'oxygène égal au sixième. Barreswil lui-même avait obtenu les mêmes nombres que M. Moissan ; mais, par une erreur singulière, il calcula seulement dans sa formule la moitié de l'oxygène trouvé.

J'ai également obtenu un excès d'oxygène pareil, et les rapports entre le poids de cet élément disponible et celui

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 146 (1881), et t. XXVII, p. 229 (1882).

de l'acide chromique auquel il est associé me paraissent établis avec certitude. Cependant, je proposerai une autre interprétation des mêmes faits, interprétation intermédiaire entre les deux opinions précédentes. En effet, il me paraît plus vraisemblable d'admettre que le corps bleu est en réalité une combinaison d'acide perchromique véritable avec l'eau oxygénée :

$$Cr^2O^7 + HO^2,$$

l'oxygène excédant étant reporté par moitié sur l'acide chromique et par moitié sur les éléments de l'eau. Le rapport entre l'oxygène disponible et le chrome est le même d'après cette formule que d'après celle $CrO^3 + HO^2$; mais elle concorde mieux avec la couleur propre du composé, qui rappelle l'acide permanganique et subsiste même en solution aqueuse très étendue, contrairement à ce qui arrive pour les combinaisons connues de l'eau oxygénée avec d'autres acides ou alcalis. Les analogies frappantes, tirées de l'existence et des réactions des acides permanganique et persulfurique, tendent également à faire attribuer à l'acide perchromique une existence parallèle et une formule pareille.

Cette question a pris un nouvel intérêt depuis la découverte récente, par M. Ad. Carnot [1], d'une ingénieuse méthode de dosage de l'acide chromique par l'eau oxygénée, et réciproquement, avec réduction simultanée des deux composés. L'analogie de la réaction avec celle de l'acide permanganique m'a engagé à répéter ces expériences ; et j'ai été conduit ainsi à reprendre l'étude de la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique : tantôt en présence d'un acide minéral énergique ; tantôt avec l'acide pur ; tantôt en présence d'un alcali, formant soit un bichromate, soit un chromate réputé neutre. J'ai

---

(1) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 948 et 997.

trouvé que les rapports entre l'oxygène dégagé et l'acide chromique varient suivant les circonstances : la décomposition de l'eau oxygénée se produisant dans tous les cas, mais tantôt avec un caractère illimité, tantôt avec un caractère limité, et en proportions différentes, selon les conditions. C'est ce que je vais définir d'abord ; puis je montrerai par quelques expériences le caractère véritable du phénomène.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'ACIDE CHROMIQUE EN PRÉSENCE D'UN ACIDE ÉNERGIQUE.

Pour bien comprendre cette réaction, rappelons d'abord celle qui se développe entre l'eau oxygénée et l'acide permanganique. La dose d'oxygène dégagée au moyen de l'acide permanganique (1) est la même : soit que l'on fasse agir l'acide ajouté peu à peu, sur l'eau oxygénée en excès ; soit que l'on fasse agir l'eau oxygénée, ajoutée peu à peu, sur l'acide permanganique en excès. Chacun des deux corps antagonistes dégage dans la réaction exactement le même poids d'oxygène : ce qui permet d'opérer les deux dosages suivant des proportions exactement réciproques. Ces faits sont connus de tous les analystes. Ils impliquent la formation d'un composé intermédiaire.

En fait, la réaction est précédée par la formation d'un tel composé, incolore et stable à très basse température (2). La décoloration de la liqueur indiquant l'existence d'un sel de protoxyde de manganèse, le composé intermédiaire me paraît devoir être regardé comme du trioxyde d'hydrogène, HO^3 (ou $H^2\Theta^3$ en atomes), résultant de l'oxydation du bioxyde par l'acide permanganique. Mais, dès que la

(1) On opère en présence d'un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique, destiné à changer en sel le protoxyde de manganèse qui prend naissance.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXI, p. 178.

température s'élève, ce trioxyde incolore se détruit, en dégageant à l'état libre l'oxygène excédant à la fois sur l'eau et sur le sel de protoxyde de manganèse : c'est ce même oxygène total que l'on observe tout d'abord en opérant la réaction à la température et dans les conditions ordinaire.

Je me suis demandé jusqu'à quel point les mêmes relations et les mêmes vues seraient applicables à la réaction opérée entre l'acide chromique et l'eau oxygénée.

Exposons d'abord les faits. J'ai observé que les deux actions inverses (1) ne sont pas réciproques, et que la dose d'oxygène dégagée par l'acide chromique n'est ni la même dans les deux cas, ni toujours identique à celle de l'eau oxygénée. Celle-ci varie d'ailleurs suivant les conditions et la concentration ; quoiqu'elle puisse être réglée pour des circonstances comparatives bien définies, de façon à donner des résultats analytiques exacts. J'ai opéré les réactions que je vais exposer en partant de liqueurs renfermant un demi-équivalent ou un équivalent d'eau oxygénée au litre, mais qui étaient étendues de 60 à 100 fois leur volume d'eau pendant le cours de la réaction. La solution chromique a été prise à l'état très étendu.

I. On verse l'eau oxygénée goutte à goutte, dans le bichromate en *excès,* après addition convenable d'acide chlorhydrique : la liqueur se fonce aussitôt. On la laisse reprendre sa teinte primitive; puis on fait une nouvelle addition d'eau oxygénée et on continue ainsi, jusqu'à ce que l'addition d'une goutte nouvelle ne produise aucun changement de teinte. On doit se garder de dépasser le terme par une addition notable d'un excès d'eau oxygénée, puis de revenir en arrière, en ajoutant une nouvelle dose de bichromate : la limite de l'action dépendant de l'ordre suivi dans les mélanges.

---

(1) Toujours en présence d'un excès notable d'acide chlorhydrique, afin de permettre la saturation de la potasse du chromate employé et celle de l'oxyde de chrome formé.

Par exemple : $10^{cc},0$ d'une solution de bichromate ($Cr^2O^7K = 73^{gr},6 = 4^{lit}$), contenant $0^{gr},250$ d'acide chromique (CrO^3), ont été étendus d'abord avec 20 à 25 volumes d'eau, avec addition d'une solution d'acide chlorhydrique (renfermant environ 2^{gr} d'acide chlorhydrique vrai, HCl, au lieu de $0^{gr},37$ exigés par la théorie). Puis on a ajouté l'eau oxygénée étendue et titrée préalablement. On opérait vers 12°.

La réaction est un peu lente; son terme répond à 44 divisions de la burette.

M. André, qui a opéré de son côté, sur ma demande et avec les mêmes liqueurs, a trouvé la même limite.

Elle a été obtenue pareillement : soit en versant l'eau oxygénée goutte à goutte ; soit en ajoutant d'un seul coup les neuf dixièmes de la dose nécessaire, et en terminant ensuite goutte à goutte.

A ce moment, l'acide chromique est entièrement détruit conformément à l'équation

$$Cr^2O^7K + 4HCl = Cr^2Cl^3 + KCl + 4HO + O^3,$$

une certaine dose d'eau oxygénée ayant disparu simultanément.

Pour déterminer cette dose, l'eau oxygénée a été dosée avec du permanganate (titré lui-même par la pesée du sel absolument pur). J'ai trouvé ainsi, tout calcul fait, les rapports suivants :

Le bichromate ayant perdu dans la réaction un poids d'oxygène libre égal à.....	gr 0,136
L'eau oxygénée avait abandonné un poids d'oxygène libre égal à.....	0,149

Le rapport est celui de 1 à 1,10.

L'eau oxygénée a dégagé environ un dixième d'oxygène en plus que l'acide chromique, dans les conditions des essais précédents. Cet excès est attribuable, comme il sera

dit, à la formation temporaire d'un peu d'acide perchromique ; formation manifestée d'ailleurs par la teinte temporaire que développe chaque goutte d'eau oxygénée, au moment de sa projection.

Il peut être abaissé en opérant strictement goutte à goutte, de façon à réduire autant que possible cette formation momentanée, et en opérant avec des liqueurs plus étendues, ce qui tend vers le même résultat. J'ai obtenu, par exemple, en opérant ainsi :

Le bichromate perdant	$0^{gr},024$	d'oxygène
L'eau oxygénée a perdu	0,025	»
Le bichromate perdant	0,060	d'oxygène
L'eau oxygénée a perdu	0,064	»

Dans d'autres essais, dont l'un exécuté avec une liqueur 5 fois aussi diluée, j'ai trouvé l'excès d'oxygène, pour des proportions semblables, seulement de $0^{gr},003$ et $0^{gr},004$, c'est-à-dire de 2 à 3 centièmes.

Au contraire, si l'on opère avec des liqueurs plus concentrées, par exemple sur des liqueurs étendues seulement avec 1 ou 2 volumes d'eau (au lieu de 20 à 25 volumes), il se produit presque aussitôt une vive effervescence, et la réaction est terminée en quelques minutes. Mais la proportion d'acide chromique réduite par une dose donnée d'eau oxygénée est moins considérable et se rapproche de celle qui va être définie.

II. *On verse le bichromate goutte à goutte dans l'eau oxygénée en excès.* — Mêmes dilutions et conditions que ci-dessus. La réaction est extrêmement lente et son terme beaucoup plus difficile à atteindre et à définir avec certitude que dans la circonstance inverse. Elle répondait, dans les conditions de mes essais, à des nombres compris entre 152^{div} et 163^{div} de la burette. Tout calcul fait, dans ces conditions :

Le bichromate a perdu un poids d'oxygène compris entre	gr 0,091	et	gr 0,097
L'eau oxygénée abandonnant.....	0,149		

Le rapport de l'oxygène est donc celui de 1 à 1,52 à 1,63, dans les conditions des essais précédents.

Avec un autre échantillon d'eau oxygénée, contenant du chlorure de baryum (préparé par BaO^2 pur + HCl étendu), l'expérience étant faite avec une liqueur plus étendue :

Le bichromate a perdu	gr 0,0205	d'oxygène
L'eau oxygénée en perdant	0,0325	

Rapport : 1,59.

La réaction étant ici fort ralentie, j'avais espéré pouvoir isoler la phase qui répond à la première formation de l'acide perchromique, de façon à pouvoir opérer dans le calorimètre, nécessairement avec des liqueurs plus concentrées; mais le phénomène a été de trop courte durée pour se prêter à des mesures intermédiaires, susceptibles de définir la chaleur de formation de l'acide perchromique. Il est d'autant plus bref que les liqueurs sont plus concentrées, condition favorable, au contraire, aux mesures thermiques. J'ai fait ces essais de plusieurs manières différentes : par exemple en mélangeant à l'avance le bichromate et l'acide chlorhydrique, et en y versant l'eau oxygénée ; ou bien, en mêlant à l'avance le bichromate et l'acide sulfurique et en y versant l'eau oxygénée ; ou bien encore, en mêlant à l'avance l'eau oxygénée et l'acide chlorhydrique et en y versant le bichromate ; ou bien, en mêlant l'eau oxygénée et l'acide sulfurique et en y versant le bichromate. Aucune de ces expériences, faites à une température de 8°, n'a permis de constater une première phase distincte et attribuable à l'acide perchromique. La chaleur totale mesurée, quand on opère avec des proportions convenables, se confond avec celle qui

répond à une transformation du bichromate en sel chromique, accompagnée de la destruction totale de l'eau oxygénée. Il me paraît inutile, dès lors, de donner le détail des mesures thermiques relatives à ces expériences.

On voit par ces observations que les deux dosages opposés de l'eau oxygénée par l'acide chromique, ou de l'acide chromique par l'eau oxygénée, ne sont pas réciproques. On ne saurait donc, sans risque d'erreur, dépasser le terme de la réaction, puis rétrograder, à l'aide d'un excès du réactif antagoniste, ainsi qu'il est permis de le faire avec le permanganate. L'emploi d'une quantité notable de l'un des deux réactifs, ajoutée d'un seul coup, en proportion suffisante d'ailleurs pour une réaction totale, est possible dans des liqueurs très étendues, à cause de la lenteur des réactions. Mais, dans des liqueurs concentrées, ce mode d'opérer pourrait déterminer sur certains points la présence d'un excès momentané de réactif, qui changerait le caractère de la réaction : dans un tel cas, il ne serait pas indifférent d'ajouter la liqueur goutte à goutte, ou tout d'un coup.

Revenons maintenant à l'interprétation théorique des phénomènes, ce qui était l'objet essentiel de ma recherche.

D'après les faits précédents, en présence d'un excès d'acide chromique, la proportion d'oxygène dégagée par cet acide dans des liqueurs très étendues est à peu près la même que pour l'eau oxygénée. C'est donc la même relation que dans la décomposition de l'acide permanganique. Elle répond en fait à la réaction suivante (l'oxyde de chrome s'unissant d'ailleurs à l'acide chlorhydrique pour former un chlorure) :

$$Cr^2O^6 + 3HO^2 = Cr^2O^3 + O^6 + 3HO.$$

Ces nombres ne répondent pas à la formation d'un composé proprement dit des deux corps, acide chromique et eau oxygénée. Mais il est permis d'admettre ici la même

théorie que pour l'acide permanganique : c'est-à-dire l'oxydation de l'eau oxygénée par l'acide chromique, avec production temporaire d'un peroxyde d'hydrogène, contenant deux fois autant d'oxygène disponible que l'eau oxygénée ; lequel se détruit complètement à la fin.

La réaction est accompagnée par un dégagement de chaleur considérable, dégagement que l'on peut évaluer à $+45^{Cal},2$ (1); en tant que somme de trois effets :

Cr^2O^6 étendu $= Cr^2O^3$ précipité $+ O^3$.....	$-5^{Cal},3$
$Cr^2O^3 + 3HCl$ étendu $= Cr^2Cl^3$ étendu $+ 3HO$.	$+18,5$
$3HO^2$ diluée $= 3HO + O$.....	$+32,4$

L'acide chromique, qui se trouve constamment en excès dans ce mode d'opérer, détermine le caractère du phénomène.

Au contraire, en présence d'un excès d'eau oxygénée, constamment maintenu, l'acide perchromique subsiste davantage; sans doute en raison de la formation du composé spécial étudié par M. Moissan. C'est alors cet acide qui sert de pivot au phénomène, lequel rentre dans le type observé avec l'acide permanganique.

En effet, on a alors les équations suivantes. L'acide chromique est changé d'abord entièrement en acide perchromique, par un équivalent d'eau oxygénée :

$$Cr^2O^6 + HO^2 = Cr^2O^7, HO.$$

Puis le dernier acide est ramené à l'état d'oxyde de chrome (lequel s'unit à l'acide chlorhydrique), en même temps qu'une seconde proportion d'eau oxygénée perd une quantité égale d'oxygène :

$$Cr^2O^7 + 4HO^2 = Cr^2O^3 + O^8 + 4HO.$$

Le rapport entre l'oxygène, ainsi perdu par l'acide chromique, et celui que dégage l'eau oxygénée, se trouve dès lors

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 108.

en principe celui de 3 : 5 ou 1 : 1,66 ; ce qui répond sensiblement, en fait, aux données de l'expérience (sauf un léger déficit, attribuable à la production de la réaction précédente sur quelques points). La réaction se trouve ainsi rendue parallèle à la réaction entre l'acide permanganique et l'eau oxygénée. La même interprétation lui est dès lors applicable, c'est-à-dire la désoxydation de l'eau oxygénée par l'acide perchromique, avec formation d'un trioxyde d'hydrogène, lequel réunit tout l'oxygène des deux corps, mais pour se détruire aussitôt.

Le phénomène total répond à un dégagement de chaleur qui surpasse de $+21^{Cal},6$ le précédent ; soit en tout $+66^{Cal},8$.

Une même théorie demeure ainsi vérifiée dans ces divers phénomènes.

Quelques mots maintenant sur les conditions thermiques qui président au renversement de ces réactions, c'est-à-dire à la réduction directe de l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique (uni à l'acide chlorhydrique ou sulfurique), par l'eau oxygénée ; et à la formation inverse d'un chromate au moyen de l'oxyde chromique et d'un alcali, avec le concours de l'eau oxygénée, phénomène très intéressant et observé par M. Ad. Carnot. Ce renversement est, comme il arrive en général, la conséquence des principes thermochimiques : les deux actions inverses étant toutes deux accompagnées par un dégagement de chaleur, lequel résulte des énergies complémentaires, mises en jeu par la présence d'un acide dans un cas, d'un alcali dans l'autre. C'est ce que l'on appelait autrefois les *affinités prédisposantes*, avant l'époque où j'en ai donné l'interprétation thermochimique.

Soit d'abord la réduction de l'acide chromique à l'état de chlorure de chrome : cette réduction est due principalement à la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de chrome. En effet, si la formation de cet oxyde, à partir de l'acide chromique,

$$2\,CrO^3 \text{ dissous} = Cr^2O^3 \text{ précipité} + O^3 \text{ gaz, absorbe} \ldots \quad -5^{Cal},3$$

sa réaction sur l'hydracide étendu,

$$Cr^2O^3 \text{ précipité} + 3\,HCl \text{ étendu} = Cr^2Cl^3 \text{ dissous} + 3\,HO$$
$$\text{dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +18,5$$
$$+13,2$$

La réaction totale est donc exothermique.

Aussi s'effectue-t-elle directement, lorsqu'on fait bouillir l'acide chlorhydrique avec l'acide chromique ; le dégagement d'oxygène pouvant d'ailleurs être remplacé dans cette circonstance par celui du chlore, en raison de la présence de l'acide chlorhydrique, surtout si l'on opère à chaud ou avec des liqueurs concentrées.

L'addition de l'eau oxygénée au système fait intervenir l'énergie complémentaire qui répond à sa chaleur de décomposition, c'est-à-dire

$$+10^{Cal},8 \times 3$$

ou

$$+10^{Cal},8 \times 5,$$

suivant la variété des conditions définies ci-dessus.

Cette énergie additionnelle a pour effet d'abaisser la température initiale de la réaction et de l'accélérer, en vertu d'une relation très générale en Chimie, bien qu'elle n'ait pas le caractère d'une loi absolue.

Venons à la réaction inverse, c'est-à-dire à la transformation de l'oxyde de chrome en chromate, en présence des alcalis :

$$\left\{\begin{array}{ll} Cr^2O^3 \text{ précipité} + O^3 = 2\,CrO^3 \text{ dissous, dégage} \ldots & +5^{Cal},3 \\ Cr^2O^6 \text{ étendu} + 2\,KO \text{ étendue} = 2\,CrO^4K \text{ dissous} \ldots & +24^{Cal},8 \end{array}\right.$$
$$\text{Total} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +30^{Cal},1$$

La réaction est donc aussi exothermique. Elle ne paraît s'effectuer d'elle-même qu'à une température élevée; mais l'énergie complémentaire, due à l'intervention de l'eau oxygénée, soit $+10^{Cal},8$ par équivalent décomposé, abaisse cette fois encore la température initiale.

En effet, l'oxyde de chrome récemment précipité, lorsqu'il est mis en présence de l'eau oxygénée et d'un excès de potasse, se change rapidement en chromate, dès la température ordinaire, ainsi que l'a observé M. Carnot. Avec l'ammoniaque l'action est plus lente; mais elle s'effectue pareillement et elle est plus rapide à 100°. Ces résultats, ce renversement des phénomènes sont une conséquence directe des principes thermochimiques.

Des considérations analogues, et que le lecteur suppléera aisément, s'appliquent à la peroxydation des sels de protoxyde de fer, seuls ou en présence de l'eau oxygénée, dans une liqueur soit acide, soit alcaline.

Il en est de même pour la réduction des oxydes supérieurs du manganèse, dans un milieu acide et avec le concours de l'eau oxygénée; opposée à la suroxydation du protoxyde de manganèse, dans un milieu alcalin, soit par l'oxygène pur, soit avec le concours de l'eau oxygénée.

Tous ces phénomènes inverses s'expliquent aisément par la Thermochimie et ils constituent de nouvelles et frappantes preuves expérimentales à l'appui du principe du travail maximum.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIONS DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'ACIDE CHROMIQUE, EN PRÉSENCE DES ACIDES FAIBLES.

En approfondissant davantage les phénomènes que l'eau oxygénée manifeste vis-à-vis de l'acide chromique, j'ai découvert de nouvelles circonstances, où sa décomposition est illimitée, sans altération permanente de l'acide chromique.

Rappelons d'abord comment s'exerce la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique. Elle peut se développer dans diverses conditions fort différentes :

Avec l'acide chromique pur;

En présence d'un acide minéral énergique, capable de changer l'acide chromique en sel d'oxyde de chrome, con-

dition examinée dans la première Partie de ce Mémoire;

En présence des acides faibles;

Enfin en présence d'un alcali, formant un bichromate ou un chromate réputé neutre.

1° *En présence d'un acide minéral énergique,* tel que l'acide sulfurique ou chlorhydrique employé en excès, et de l'eau oxygénée, il se développe tout d'abord la coloration bleue de l'acide perchromique, et presque aussitôt l'oxygène se dégage avec une lente effervescence : de telle façon qu'en opérant, par exemple, avec une liqueur qui renferme $\frac{1}{60}$ de son poids d'acide chromique, dans laquelle on verse un excès d'eau oxygénée, vers la température de 10°, l'action n'est pas encore terminée au bout d'un quart d'heure. Elle serait plus prompte avec des liqueurs de concentration plus grande, telle que celle que réclament les mesures du calorimètre.

La réaction donne lieu, d'ailleurs, à la transformation de l'acide chromique en sulfate d'oxyde de chrome (ou en chlorure chromique); l'oxygène perdu par l'acide chromique, étant à l'oxygène perdu simultanément par l'eau oxygénée dans le rapport de 3 : 3, ou de 3 : 5, suivant que l'on verse l'eau oxygénée peu à peu dans l'acide chromique, ou bien, au contraire, l'acide chromique peu à peu dans l'eau oxygénée. J'ai insisté sur ces faits et sur leur interprétation.

J'ajouterai qu'en opérant avec de l'acide nitrique, au lieu de l'acide sulfurique, l'effervescence est plus rapide et la décomposition accélérée.

2° Si l'on opère en présence de l'eau oxygénée et de l'acide chromique, *avec des acides plus faibles que les précédents,* tels que l'acide acétique employé en solutions étendues (1 molécule $= 2^{lit}$, ou 6^{lit}) et en quantité excédante, et si l'on exécute aussitôt la dilution des liqueurs mélangées ; ces acides faibles, dis-je, développent tout d'abord avec l'acide chromique pur (exempt de toute trace d'acide sulfurique) et l'eau oxygénée une coloration vio-

lacée ou purpurine, suivant la concentration. Cette coloration est due à un certain mélange de l'acide perchromique, isolable par agitation avec de l'éther, et d'un composé brun, dont il va être question tout à l'heure. L'effervescence et le dégagement de l'oxygène ne tardent pas d'ailleurs à se manifester.

L'acide phosphorique agit d'une façon intermédiaire entre l'acide acétique et l'acide sulfurique, donnant lieu d'abord à une coloration violacée, que l'addition d'acide sulfurique bleuit aussitôt.

3° *Avec des acides plus faibles encore,* tels que l'acide borique (1 équiv. = 4^{lit}), ou l'acide cyanhydrique (1 équiv. = 2^{lit}), employés en excès en présence de l'eau oxygénée et d'un chromate, et avec la précaution d'étendre aussitôt le mélange avec beaucoup d'eau ; dans ces conditions, la liqueur brunit seulement et ce changement de teinte n'a lieu que peu à peu ; puis une effervescence se manifeste lentement ; l'action étant alors à peu près la même que lorsqu'on opère avec l'acide chromique pur, sans addition d'acide étranger.

En ajoutant une goutte d'acide sulfurique, la couleur bleue se développe aussitôt : ce qui montre qu'il y avait là quelque réaction spéciale, susceptible de s'opposer à la formation de l'acide perchromique.

TROISIÈME PARTIE.

EAU OXYGÉNÉE ET ACIDE CHROMIQUE PUR.

Venons à l'action directe de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Je l'ai observée dans trois conditions :

Avec l'acide pur ;

Avec le bichromate de potasse, mêlé d'une dose strictement équivalente d'acide sulfurique ou chlorhydrique ;

Enfin avec le bichromate de potasse pur, lequel peut être assimilé à un système formé de chromate neutre et

d'acide chromique, sans aucune addition d'acide étranger.

1° *Acide chromique seul.* — L'acide chromique peut être obtenu pur et exempt d'acide sulfurique, par un procédé très simple, dû à M. Moissan [1], qui consiste à fondre avec précaution l'acide cristallisé. Il se forme deux couches, l'une constituée par l'acide chromique pur, l'autre contenant l'acide sulfurique et les impuretés. On décante la couche supérieure et on la refond une deuxième fois et au besoin une troisième fois, jusqu'à ce qu'elle soit privée de toutes gouttelettes de la couche étrangère.

Cet acide pur, ainsi obtenu, est conservé dans des flacons bien fermés.

Pour le mettre en œuvre dans le cas présent, il est nécessaire d'employer des liqueurs extrêmement étendues et d'ajouter la solution chromique, peu à peu et par petites gouttes, dans l'eau oxygénée.

Si la liqueur est plus concentrée, il se produit aussitôt la coloration bleue de l'acide perchromique, laquelle tourne au violet ou au brun, ou même au vert, suivant les conditions du mélange et la concentration : elle renferme alors de l'oxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque.

Mais si l'on a opéré avec toutes les précautions voulues, toujours vers 10°, la liqueur brunit seulement et elle ne renferme que des traces presque insensibles et parfois nulles d'acide perchromique (isolable par l'éther).

2° *Bichromate de potasse et acide fort, en quantité équivalente.* — Les choses se passent d'une manière analogue avec une solution de bichromate de potasse, à laquelle on a ajouté une proportion d'acide chlorhydrique ou sulfurique, *strictement équivalente* à celle du potassium.

---

[1] Ce Recueil, 6e série, t. V, p. 568.

QUATRIÈME PARTIE.

EAU OXYGÉNÉE ET BICHROMATE DE POTASSE PUR.

C'est avec le bichromate de potasse pur que l'action est la plus régulière. Par exemple, ce sel étant dissous ($Cr^2O^7K = 8^{lit}$), si l'on y verse une solution d'eau oxygénée ($HO^2 = 1^{lit}$; ou, dans un autre cas, $\frac{3}{4}$ de litre), à équivalents égaux, soit :

$$Cr^2O^7K \text{ étendu} + HO^2 \text{ étendue};$$

la liqueur conserve un instant sa teinte, puis elle se fonce peu à peu, en prenant une coloration brun intense. Au bout de peu de temps, l'effervescence commence. Pendant qu'elle a lieu, la liqueur ne contient que des quantités très petites ou même nulles d'acide perchromique, isolable par l'éther : ce qui montre que la coloration est due à un composé différent. Puis la liqueur s'éclaircit et reprend sa teinte initiale ; elle ne renferme plus alors que du bichromate.

J'ai effectué cette réaction dans le calorimètre, pour en mieux suivre les phases. Dans une première expérience, faite à 7°, j'ai trouvé que la température s'élevait progressivement, sans arrêt, ni saut brusque; de telle sorte qu'au bout de quatre minutes la réaction était presque terminée. Elle avait dégagé $+ 10^{Cal},4$: c'est sensiblement le chiffre de la décomposition de l'eau oxygénée ($+ 10^{Cal},8$), d'après mes anciennes mesures [1] ; l'écart étant attribuable à une réaction inachevée.

Voici les données de cette expérience :

$$(Cr^2O^7K = 147^{gr},1 = 8^{lit});$$

on y verse HO^2 ($11^{gr},5 = 1^{lit}$).

Température moyenne initiale du système...	6°,82
Le mélange et la lecture du thermomètre exigent une demi-minute. On lit alors.....	6,88

[1] Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 209.

A la fin de la	première	minute..	.....	6°,97
»	deuxième	»	.....	7,08
»	troisième	»	.....	7,30
»	quatrième	»	.....	7,62
»	cinquième	»	.....	7,82
»	sixième	»	.....	7,89

A ce moment, l'action est presque terminée. Cependant il y a toujours une effervescence lente et la liqueur, agitée avec de l'éther, fournit une solution bleue : indice de la présence d'un peu d'acide perchromique non décomposé.

L'élévation de température ci-dessus, calculée d'après les données calorimétriques, répond à un dégagement de $+ 10^{Cal},41$, la réaction n'étant pas tout à fait achevée.

D'après la marche du thermomètre, on peut calculer la chaleur dégagée à l'instant même du mélange : elle est fort petite et n'a guère dû surpasser $+ 0^{Cal},1$; ce qui montre bien que la réaction s'est effectuée peu à peu.

Dans une autre expérience, on a suivi le thermomètre plus longtemps, et jusqu'à ce que sa marche se confondît avec la vitesse du refroidissement d'un système pareil, mais constitué par l'eau pure. Il a fallu dix-neuf minutes pour atteindre ce terme ; la chaleur dégagée était de $+ 10^{Cal},72$: chiffre qui répond sensiblement à la destruction de l'eau oxygénée. La liqueur finale ne renfermait ni eau oxygénée, ni la moindre trace d'oxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque.

La température initiale du mélange effectué, calculée d'après la marche du thermomètre, était cette fois encore fort voisine de la température moyenne calculée d'après celle des composants séparés : il en résulte que le fait initial du mélange n'a guère dégagé de chaleur, la réaction s'étant développée peu à peu. L'effervescence a commencé seulement au bout de deux minutes.

Non seulement le bichromate de potasse décompose ainsi l'eau oxygénée, à équivalents égaux, sans s'altérer lui-même ; mais il détermine la décomposition d'une dose illi-

mitée d'eau oxygénée. En effet, après que la liqueur a repris sa teinte initiale, si l'on y ajoute une nouvelle dose d'eau oxygénée, la liqueur brunit de nouveau ; puis elle se décolore peu à peu, avec destruction totale de l'eau oxygénée ; et l'on peut recommencer indéfiniment l'opération.

En vingt-quatre heures, j'ai ainsi détruit, pour un équivalent de bichromate de potasse, Cr^2O^7K, quarante équivalents d'eau oxygénée, HO^2, contenant vingt-six fois autant d'oxygène disponible que l'acide chromique excédant (sur le sel neutre) du bichromate. J'opérais avec de l'eau oxygénée pure, exempte de toute trace sensible de matières étrangères (1). Le titre de cette dernière liqueur en oxygène disponible (une fraction de la liqueur étant conservée pendant le même temps), ne s'est abaissé spontanément que depuis $11^{gr},4$ jusqu'à $11^{gr},2$ au litre.

La solution du bichromate ayant repris à la fin de l'expérience sa composition initiale, sans renfermer la moindre trace d'oxyde de chrome, ni d'acide perchromique, il est clair que la décomposition peut être regardée comme illimitée.

J'ajouterai qu'en opérant les mélanges avec précaution, ils peuvent ne renfermer, à aucun moment, d'acide perchromique ; bien qu'une trace de ce dernier apparaisse parfois, lors d'un mélange brusque.

En fait, on observe d'abord qu'il se forme un composé brun transitoire, chaque fois que l'eau oxygénée est ajoutée au bichromate, composé qui disparaît à la fin : le phénomène doit donc être expliqué par la production d'une combinaison intermédiaire entre l'eau oxygénée et l'acide chromique, combinaison qui ne tarde pas à se détruire, en régénérant l'acide chromique ; tandis que l'eau oxygénée disparaît de son côté, en fournissant de l'eau et de l'oxy-

(1) On la prépare avec l'hydrate de bioxyde de baryum cristallisé, lavé et pressé (ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 209 ; et t. XIV, p. 433), puis additionné avec une dose strictement équivalente d'acide sulfurique ; ce qui s'effectue par tâtonnement.

gène : je reviendrai tout à l'heure sur cette combinaison.

Quoiqu'il en soit, c'est l'énergie tirée de l'eau oxygénée, composé exothermique, qui est consommée dans la réaction. La preuve de cette interprétation résulte de la mesure de la chaleur dégagée, ainsi que je l'ai exposé plus haut : c'est la même interprétation que j'ai donnée, il y a vingt-quatre ans (1), pour les actions de présence et pour les fermentations.

Je l'ai appliquée depuis en détail aux principales réactions de l'eau oxygénée, attribuées jusque-là à de simples actions de présence, et j'ai mis en évidence, dans la plupart des cas, les combinaisons intermédiaires qui servent de pivot aux phénomènes (2).

La combinaison qui règle l'action de l'acide chromique pur est plus difficile à saisir. Cependant, si l'on observe, d'une part, que la formation de l'acide perchromique peut être évitée, et, d'autre part, que la teinte brune temporaire des liqueurs est celle des chromates d'oxyde de chrome, on sera porté à admettre la formation momentanée d'un semblable chromate, uni en outre à l'eau oxygénée, tel que :

$$n\,CrO^3, Cr^2O^3 + 3\,HO^2.$$

Sa formation est accompagnée nécessairement par un dégagement d'oxygène, attribuable à la fois à l'eau oxygénée et à l'acide chromique :

$$(n+2)\,CrO^3 + 6\,HO^2 = (n\,CrO^3, Cr^2O^3 + 3\,HO^2) + 3\,HO + O^6.$$

Mais l'eau oxygénée, qui concourt à former ce composé complexe, ne tarde pas à réagir sur l'oxyde chromique, (comme elle le fait d'ailleurs en présence des alcalis), et elle régénère l'acide chromique

$$n\,CrO^3, Cr^2O^3 + 3\,HO^2 = (n+2)\,CrO^3 + 3\,HO.$$

---

(1) Leçons professées au Collège de France en 1865, dans la *Revue scientifique ;* et ce Recueil, 4e série, t. XVIII ; 1869.

(2) Ce Recueil, 5e série, t. XXI, p. 146, 164, 176, 194 ; t. XXVII, 229.

Nous revenons ainsi à l'état initial, et la continuité du phénomène est expliquée. Cette explication s'applique aussi bien au bichromate de potasse qu'à l'acide chromique pur. Nous montrerons tout à l'heure comment ce composé instable peut être saisi, au moment de l'une des phases transitoires du phénomène.

CINQUIÈME PARTIE.

EAU OXYGÉNÉE ET CHROMATE NEUTRE.

Avec le chromate neutre de potasse et l'eau oxygénée, les phénomènes observés ne sont pas moins remarquables.

Il n'y a pas tout d'abord de changement appréciable dans la teinte, en opérant avec une solution de chromate telle que $CrO^4K = 97^{gr}$ ($1^{éq} = 2^{lit}$). Mais la teinte se fonce légèrement au bout de dix minutes, et la liqueur brunit, quoique à un degré bien moindre qu'avec le bichromate.

Cependant la décomposition ne tarde pas à se manifester par l'apparition de fines bulles d'oxygène, semblables à celles qui se développent lorsque l'eau oxygénée très étendue est mélangée avec une solution alcaline. Au bout de vingt-quatre heures, la destruction de l'eau oxygénée, même employée à l'origine en excès considérable, est complète et la liqueur a repris sa teinte initiale, sans qu'elle renferme d'oxyde de chrome. Cette réaction est plus lente avec le chromate neutre qu'avec le bichromate; mais elle aboutit de même à la destruction totale de l'eau oxygénée.

On peut se rendre compte de ces phénomènes, si l'on remarque que le chromate neutre, dissocié par l'eau qui le dissout, est assimilable à certains égards et pour une certaine fraction, de même que les sels réputés neutres des acides faibles, à un mélange de bichromate de potasse et d'hydrate alcalin étendu. Or l'hydrate alcalin accélère la décomposition de l'eau oxygénée, en raison de la formation d'un composé intermédiaire, ainsi que je l'ai précé-

demment établi [1]; et le bichromate l'accélère également, ainsi que je viens de le démontrer.

SIXIÈME PARTIE.

ÉTUDES SUR LE COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE.

Dans les expériences qui précèdent, j'ai reconnu que le bichromate de potasse a la faculté de décomposer peu à peu une dose illimitée d'eau oxygénée, en se retrouvant lui-même à la fin sans altération. J'ai attribué cette réaction illimitée à la formation d'un composé intermédiaire, sans cesse détruit et sans cesse régénéré, jusqu'à l'accomplissement de la décomposition. C'est ce composé que mes expériences nouvelles tendent à manifester. Pour le mettre en évidence, j'ai pensé qu'il convenait d'essayer de saisir la réaction dans cet état transitoire, où le retour à l'état primitif n'est pas encore accompli.

A cet effet, on peut, par exemple, mélanger la solution de bichromate de potasse ($Cr^2 O^7 K = 4^{lit}$) avec son volume d'une solution oxygénée ($HO^2 = 17^{gr}$ dans 1^{lit}). La liqueur se fonce en brun intense, et une certaine effervescence, avec dégagement d'oxygène, se développe presque aussitôt. Si l'on attend quelque temps, la liqueur s'éclaircit et revient à son état initial, en ce qui touche le bichromate. Mais cette fois j'ai pris soin d'ajouter à la liqueur, aussitôt après le mélange et l'ébullition commencée, mais non terminée, un excès d'ammoniaque étendue. Il se forme alors un précipité chamois, lequel renferme à la fois de l'eau oxygénée, du sesquioxyde de chrome et de l'acide chromique (ce dernier neutralisé en raison de la présence de l'ammoniaque). C'est précisément le composé dont j'avais admis l'existence temporaire et qui sert de pivot à la transformation : l'eau oxygénée qu'il renferme suroxydant à mesure l'oxyde de chrome, de telle façon que

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. XXI

ce dernier revienne en totalité à son état initial d'acide chromique. Ce précipité se dépose assez rapidement; on décante la liqueur surnageante, dès que la chose est praticable; on la remplace par de l'eau distillée, et l'on répète ces lavages par décantation, dans le plus court délai possible. Les excès d'ammoniaque et de chromate solubles sont ainsi éliminés rapidement.

On poursuit ces lavages par décantation, avec de l'eau distillée. En les exécutant, on observe que les liqueurs qui surnagent le précipité, incolores ou peu colorées dans les premiers moments où elles se sont séparées de ce précipité, se recolorent rapidement en jaune, au contact du précipité, en même temps qu'elles dégagent des bulles d'oxygène. En d'autres termes, le précipité est instable et il régénère sans cesse un chromate neutre soluble (de potasse ou d'ammoniaque) et de l'oxygène libre : c'est donc un sel basique, renfermant de l'acide chromique (neutralisé) et de l'oxyde de chrome, associés à l'eau oxygénée, dans l'état d'une combinaison insoluble et instable.

Cette régénération se reproduit sans cesse au cours des lavages, pendant plusieurs jours; tandis que le volume du précipité diminue continuellement. Lorsqu'il a été amené à un état tel qu'il ne change plus que très lentement et ne recolore plus d'une manière appréciable les eaux de lavage, maintenues en contact avec lui, son poids est tellement réduit qu'il ne représente plus guère que le millième du poids du bichromate primitif ($0^{gr},09$ pour $7^{gr},4$, d'après pesées).

L'analyse quantitative d'un tel précipité offre des difficultés très grandes. Mais il est facile d'y constater qualitativement, même sous son poids réduit, l'existence simultanée de l'acide chromique, de l'oxyde de chrome et de l'eau oxygénée. Il suffit même d'y ajouter de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu pour le dissoudre aussitôt et à froid, en développant la coloration bleue de l'acide perchromique (isolable par l'éther). Il est certain

d'ailleurs que le rapport entre l'oxygène et le chrome, et par conséquent entre l'eau oxygénée et l'oxyde de chrome, n'est plus le même dans le composé final que dans le précipité primitif, attendu que le système a dégagé une certaine dose d'oxygène libre, pendant sa conservation. C'est précisément là ce qui empêche l'oxyde de chrome de repasser entièrement à l'état d'acide chromique, comme il le ferait dans la liqueur primitive, non additionnée d'ammoniaque; ou bien encore, même après cette addition, mais dans la liqueur non séparée par décantation du précipité. J'avais conclu plus haut (p. 60) de cette régénération totale que le composé intermédiaire, qui brunit la liqueur primitive, devait renfermer l'oxyde de chrome et l'eau oxygénée, dans des rapports tels que la dose d'oxygène y fût la même :

$$n\,CrO^3,\ Cr^2O^3 + 3\,HO^2.$$

Pendant le lavage, ces rapports sont changés, attendu qu'une partie de l'eau oxygénée perd son oxygène à l'état libre. Mais on n'en retrouve pas moins, même dans l'état final du précipité, ses composants initiaux ; à la vérité dans une proportion relative différente.

Un composé de même teinte, analogue ou identique, s'obtient, lorsqu'on délaye à froid dans la potasse, avec addition d'eau oxygénée, de l'oxyde de chrome pur, mais récemment précipité. Dans cette condition, l'acide chromique apparaît aussitôt, conformément aux indications de M. Ad. Carnot. Si l'on abandonne le mélange à lui-même, tout se dissout au bout de quelque temps, avec formation de chromate de potasse. Mais la régénération de ce sel est précédée par l'apparition d'un précipité jaunâtre et intermédiaire, qui subsiste pendant un certain temps.

En présence de l'ammoniaque, à froid, l'eau oxygénée ne détermine que très lentement la suroxydation de l'oxyde de chrome pur par l'eau oxygénée; bien que la réaction s'opère rapidement à chaud. Aussi, lorsqu'on opère à

froid, l'oxyde de chrome conserve-t-il, au moins pendant un certain temps, sa teinte originaire.

Enfin, si l'oxyde de chrome, précipité et lavé par décantation à froid, est délayé ensuite dans une solution de bichromate de potasse, avec addition d'eau oxygénée, le précipité se colore en jaune, d'une façon pareille. En y ajoutant de la potasse, tout se dissout et la liqueur acquiert d'abord une coloration verdâtre, d'apparence analogue à celle qui se manifeste peu à peu lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée et de la potasse à une dissolution de chromate de potasse neutre. Dans un cas comme dans l'autre, cette nuance spéciale disparaît à la longue, avec destruction totale de l'eau oxygénée et réapparition complète du chrome sous forme de chromate.

Toutes ces observations concourent à préciser le phénomène et à démontrer l'existence et la constitution générale du composé intermédiaire, qui sert de pivot à la métamorphose. Mais les modes multiples suivant lesquels celle-ci s'acccomplit, et spécialement le caractère illimité de la décomposition, opérée dans certaines conditions, la formation d'un composé intermédiaire qui en forme le pivot, enfin les propriétés exothermiques de l'eau oxygénée et de la réaction totale représentent trois conditions fondamentales, qui caractérisent en général la mécanique chimique des actions de présence.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDROGÈNE ANTIMONIÉ;

PAR MM. BERTHELOT ET PETIT.

Les éléments de la famille de l'azote sont caractérisés par la propriété de former des hydrures gazeux, renfer-

mant une fois et demie leur volume d'hydrogène, tels que l'ammoniaque et les phosphure, arséniure, antimoniure d'hydrogène : AzH^3 ; PH^3 ; AzH^3 ; SbH^3. De là leur dénomination d'*éléments triatomiques*. La chaleur de formation de ces combinaisons présente des relations remarquables. Celle de l'ammoniaque, connue autrefois fort inexactement, a été mesurée pour la première fois avec précision par M. Berthelot (1), dont M. Thomsen a répété plus tard et confirmé les déterminations. Celles des hydrogènes phosphoré et arsénié ont été mesurées également au laboratoire du Collège de France par M. Ogier (2). Restait celle de l'hydrogène antimonié, dont la mesure est rendue fort difficile par l'extrême instabilité du composé et par la difficulté de l'amener à un état de transformation défini.

L'hydrogène antimonié nécessaire à nos expériences a été préparé au moyen de l'antimoniure de zinc (obtenu en fondant dans un creuset 1 partie d'antimoine + 2 parties de zinc, en poids) et de l'acide chlorhydrique. Le gaz dégagé ne renferme que quelques centièmes d'hydrure, mélangé avec un grand excès d'hydrogène; et il se décompose très vite spontanément, en déposant de l'antimoine.

Réactions employées.

Les déterminations thermo-chimiques, destinées à calculer la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié, reposent sur la mesure de la chaleur dégagée par la réaction du brome sur cet hydrogène antimonié, dans des conditions qui vont être définies.

A cette fin, nous avons dirigé le gaz défini plus haut, après un simple lavage à l'eau, dans une dissolution contenue dans une fiole calorimétrique et formée avec un mé-

(1) Ce *Recueil*, 5e série, t. XX, p. 247; 1880.
(2) Ce *Recueil*, 5e série, t. XX, p. 5.

lange convenable d'acide chlorhydrique et de bromure de potassium bromuré, tel que le suivant :

HCl ($156^{gr} = 1^{lit}$)	50^{cc}
KBr (71^{gr}) + Br ($7^{gr}, 25$), le tout dissous dans 1^{lit}.	200^{cc}
	250^{cc}

Cette liqueur transforme à mesure l'hydrogène antimonié en bromure d'antimoine et acide bromhydrique, lesquels demeurent dissous, en raison de la faible proportion d'antimoine absorbé. On mesure la chaleur dégagée.

La réaction se complique cependant, à cause de la formation de fumées, qui entraînent une quantité minime, mais sensible de bromure antimonieux : ce corps est condensable en nature sur les parois des tubes abducteurs et des vases, et il est nécessaire de le récolter séparément, de le peser et de le faire entrer en compte.

On dose séparément l'antimoine condensé dans la liqueur et l'antimoine entraîné dans ces fumées. On dose aussi le brome entraîné simultanément dans les fumées, sous la double forme de bromure d'antimoine et d'acide bromhydrique.

Ces dosages ont permis de vérifier que, pour chaque équivalent d'antimoine demeuré dissous dans la liqueur de la fiole, il y avait 8 équivalents de brome libre disparus : ce qui prouve que la réaction principale a lieu conformément à l'équation

$$SbH^3 + 8Br = SbBr^5 + 3HBr.$$

Le détail de ces divers dosages et vérifications sera présenté plus loin.

Si l'on veut préciser complètement la réaction, au point de vue thermique, il est essentiel de définir rigoureusement l'état initial et l'état final du système. Or, dans l'état final, au sein de la fiole, le bromure d'antimoine demeure dissous dans un certain mélange de bromure de potassium

bromuré et d'acide chlorhydrique. Pour les calculs et comparaisons, il est donc nécessaire de réaliser un état final identique, par des expériences thermiques spéciales, exécutées à partir du brome et de l'antimoine; ou, ce qui revient au même, à partir du bromure antimonieux pur, dont la chaleur de formation est connue. De là l'expérience préliminaire que voici :

Dissolution du bromure antimonieux dans le bromure de potassium bromuré et l'acide chlorhydrique mélangés.

On a pris du bromure antimonieux pur, $SbBr^3$, corps dont la chaleur de formation a été mesurée par M. Güntz, et on l'a dissous dans une portion du même mélange d'acide chlorhydrique et de bromure de potassium bromuré, employé en grand excès; mélange défini plus haut, lequel est destiné à servir dans les essais ultérieurs à absorber l'hydrogène antimonié.

Voici les données de cette détermination préliminaire. On a opéré avec une solution chlorhydrique, renfermant 156^{gr} de HCl vrai au litre, et avec une seconde solution renfermant par litre $7^{gr},25$ de brome et 71^{gr} de bromure de potassium; soit :

HCl ($46^{gr},8$ acide réel).....	300^{cc}	Mélange
Brome ($1^{gr},45$ Br + $14^{gr},2$ KBr)...	200^{cc}	
$SbBr^3$ pur, cristallisé.....	$1^{gr},6758$	

On opère la dissolution du bromure antimonieux, à $11^{\circ},4$, dans le calorimètre de platine, à l'aide de l'écraseur.

En opérant avec ces proportions, il s'est dégagé : $+127^{cal},6$; c'est-à-dire pour

$$SbBr^3 = 362^{gr}..... \quad +27^{Cal},56$$

Une seconde expérience, faite avec le même volume de la même liqueur, à $11^{\circ},4$, et avec un poids de bromure

antimonieux égal à $2^{gr},4258$, a fourni $183^{cal},8$; soit pour

$SbBr^3$ ..... $+27^{Cal},40$

Une troisième expérience a été faite avec la liqueur suivante :

H Cl ($70^{gr},2$ acide réel).....	450^{cc}	Mélange
Brome ($2^{gr},17$ Br + $21^{gr},3$ K Br)...	300^{cc}	
$SbBr^3$.....	$3^{gr},6380$	

Il s'est dégagé, à $11^{o},5$: $276^{cal},8$; soit :

Pour $SbBr^3$..... $+27^{Cal},50$

La moyenne de ces trois expériences est : $+27^{Cal},49$.

Ce nombre peut être regardé comme représentant la formation du perbromure d'antimoine dissous dans le mélange précédent.

$SbBr^3$ soluble + Br^2 (diss. à l'avance dans K Br et dans H Cl conc.) = $SbBr^5$ (dissous dans la même liqueur), dégage : $+27^{Cal},5$.

Comme contrôle, on a effectué la même opération en deux temps : savoir, en dissolvant d'abord le bromure antimonieux dans l'acide chlorhydrique, concentré au même degré que ci-dessus ; puis en ajoutant à la liqueur ainsi obtenue la solution du brome dissous dans le bromure de potassium de la concentration, qui vient d'être définie.

On a exécuté ces deux opérations successives dans le calorimètre.

Dissolution du bromure antimonieux dans l'acide chlorhydrique seul.

On a placé dans un calorimètre de platine 400^{cc} de la solution chlorhydrique ci-dessus, renfermant $62^{gr},4$ H Cl réel, et valant en eau, d'après les chaleurs spécifiques connues, $367^{gr},5$. Cette liqueur a été additionnée de $2^{gr},2595$ de $SbBr^3$; ce qui a dégagé $+30^{cal},06$;

Soit $+4^{Cal},81$ pour $SbBr^3$, à $9^{o},5$.

Réaction du brome sur la liqueur précédente.

A cette solution, on a ajouté, toujours dans le calorimètre, 300^{cc} d'une autre solution, renfermant $9^{gr},17$ de brome (Br) et $21^{gr},3$ de bromure de potassium (KBr).

La chaleur dégagée, calculée d'après la chaleur spécifique du système, s'élevait à $981^{cal},0$, à $9^{q},7$.

Ce chiffre, ajouté à $30^{cal},06$, fait $1011^{cal},1$.

Cette somme peut être regardée comme la résultante de deux effets, savoir : 1° le mélange de la solution chlorhydrique ci-dessus (exempte de bromure antimonieux), avec la solution de brome et de bromure de potassium précédente;

Et 2° la réaction du bromure antimonieux sur le système.

Or le simple mélange des deux liqueurs, exemptes de bromure antimonieux, suivant les mêmes rapports, a dégagé : $+ 839^{cal}$.

En retranchant ce chiffre de $1011^{cal},1$, on obtient

$$1011,1 - 839 = 172^{cal},1.$$

Ce nombre doit être rapporté au poids employé de bromure antimonieux, c'est-à-dire à $2^{gr},2595$ de $SbBr^3$; ce qui fait :

Pour $SbBr^3$..... $+27^{Cal},6$.

C'est le même chiffre sensiblement que ci-dessus.

On voit qu'il se décompose en deux, savoir :

1° La dissolution du bromure antimonieux : $+4^{Cal},81$,

Et 2° la perbromuration de ce bromure, $SbBr^3 + Br^2$, dans la liqueur complexe définie plus haut, laquelle dégage : $+22^{Cal},8$.

Ceci donne une vérification du nombre total observé plus haut, dans le cas où les deux réactions ont lieu simultanément.

Ce nombre total, joint à la chaleur de formation con-

nue du bromure antimonieux par les éléments, soit

$$Sb + Br^3 \text{ liquide} = SbBr^3 \text{ cristallisé..} \quad + 64^{Cal},9 \text{ (Güntz)},$$

permet d'évaluer la chaleur dégagée lorsque l'antimoine pur passe à l'état de perbromure dissous, dans le mélange complexe défini plus haut, employé en grand excès :

$$Sb + Br^3 \text{ liquide} + Br^2 \text{ (diss. dans un mélange de KBr et de HCl)}$$
$$= SbBr^5 \text{ dissous, dégage } + 64^{Cal},9 + 27^{Cal},5 = + 92^{Cal},4.$$

Dans ce calcul, le bromure antimonieux est supposé formé au moyen du brome libre. Mais si le brome avait dissous auparavant dans le bromure de potassium, — ce qui est le cas de nos expériences, — il faudrait diminuer la chaleur de formation du bromure antimonieux de la chaleur dégagée dans cette action préalable : soit $1,33 \times 3 = 3^{Cal},99$, ou $4^{Cal},0$ sensiblement.

Le chiffre $+ 92^{Cal},4$ est ainsi réduit à $+ 88^{Cal},4$, dans les conditions de nos expériences :

$$Sb + Br^5 \text{ (dissous dans KBr et dans HCl)}$$
$$= SbBr^5 \text{ dissous, dégage } + 88^{Cal},4.$$

Tel est donc le chiffre qui répond aux conditions de nos expériences.

Mesure de la chaleur dégagée dans la décomposition de l'hydrogène antimonié.

Sans nous attacher à préciser davantage la signification chimique de ce nombre, nous allons nous en servir pour définir la chaleur de transformation de l'hydrogène antimonié, opérée dans des conditions définies : il suffira pour cela de détruire cet hydrure par la liqueur initiale des essais précédents (mélange de bromure alcalin bromuré et d'acide chlorhydrique), employée dans un excès convenable, de façon à produire un état final comparable à celui qui vient d'être défini.

Indiquons d'abord la marche des mesures calorimétriques et celle des dosages analytiques.

On a exécuté six déterminations de la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié, en attaquant l'alliage de zinc et d'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré, puis en dirigeant les gaz (lavés à l'eau pure sur le trajet), à travers une fiole calorimétrique, laquelle contenait 200^{cc} de la solution de bromure de potassium bromuré

$$(\text{soit } Br = 1^{gr},45;\ KBr = 14^{gr},2),$$

et 50^{cc} de la solution chlorhydrique

$$(\text{soit } HCl = 7^{gr},8).$$

Les fumées produites étaient recueillies au delà, dans un grand flacon condenseur, renfermant un peu d'eau. Elles y étaient retenues en suspension dans les premiers moments, à cause de la capacité du flacon; puis elles s'y déposaient peu à peu. Une portion du bromure antimonieux se condensait même, sous forme solide, dans le tube de verre placé entre la fiole et le flacon condenseur. On l'a réuni à celui qui se trouvait dans le flacon condenseur, et l'on a dosé à part l'antimoine de ces fumées, lequel ne formait d'ailleurs qu'une faible fraction de la totalité. Le poids de l'antimoine ainsi entraîné est très faible. On a dosé également le brome entraîné dans ces fumées, sous la double forme de bromure antimonieux et d'acide bromhydrique (mélangé d'acide chlorhydrique). A cet effet, les acides bromhydrique et chlorhydrique entraînés dans les fumées ont été dosés à part : on les a précipités ensemble (ainsi que le brome du bromure antimonieux des fumées) sous forme de sels d'argent mélangés, que l'on a transformés ensuite entièrement en chlorure d'argent par le chlore gazeux et qu'on a pesés de nouveau. La différence des deux pesées permet de calculer le poids du brome.

La presque totalité de l'antimoine demeure sous forme de perbromure dans la fiole calorimétrique. On le dose sous forme de sulfure antimonieux. On dose également dans cette fiole le brome demeuré libre, par les procédés connus.

On voit que la marche des analyses est assez compliquée; mais leur résultat final est net.

Vérifications de la réaction.

C'est ici le moment de présenter les vérifications relatives à la dose du brome disparu pendant la réaction, vérifications nécessaires pour caractériser la réaction.

Au début, le liquide de la fiole renfermait, dans chaque expérience, $1^{gr},450$ de brome libre.

On a retrouvé à la fin :

	Brome resté libre dans la fiole calorimétrique.	Brome entraîné dans le flacon condenseur (sous forme d'acide bromhydrique et de bromure antimonieux).	Brome changé en $SbBr^5 + 3HBr$ dans la fiole (calculé d'après le poids de l'antimoine).	Somme.
	gr	gr	gr	gr
I.....	1,201	0,046	0,202	1,449
II.....	1,123	0,0177	0,290	1,430
III....	1,113	Non dosé.	0,205	»
IV....	1,113	Non dosé.	0,239	»
V.....	0,876	0,0525	0,489	1,417
VI....	0,897	0,056	0,462	1,415

On voit que le brome se retrouve presque en totalité, malgré les pertes légères dues aux dernières traces de fumées non condensées. On peut donc admettre que l'attaque du brome porte exclusivement sur l'hydrogène antimonié, conformément à l'équation précédente

$$SbH^3 + 8Br = SbBr^5 + 3HBr,$$

les produits demeurant dissous dans le bromure de potassium bromuré et mélangé d'acide chlorhydrique.

On a dit comment une petite quantité d'antimoine est entraînée dans les fumées sous forme de bromure antimonieux. Donnons-en la proportion, laquelle est nécessaire à connaître pour l'exécution des calculs calorimétriques.

	Antimoine trouvé dans la fiole calorimétrique.	Antimoine entraîné dans les fumées (sous forme de bromure antimonieux).	Total.
	gr		gr
I.....	0,0385	Non dosé.	?
II.....	0,0553	0,0011	0,0564
III.....	0,0388	Non dosé.	?
IV.....	0,0455	Quantité trouvée négligeable.	0,0388
V.....	0,0931	0,0022	0,0953
VI.....	0,0888	0,0008	0,0896

Nombres obtenus dans le calorimètre.

Voici maintenant les quantités de chaleur mesurées dans le calorimètre, et répondant à ces six expériences :

	cal
I.....	83,0
II.....	116,7
III.....	82,4
IV.....	94,8
V.....	198,9
VI.....	187,0

Pour déduire de ces données la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié, nous avons admis ce qui suit :

1° L'antimoine a été condensé dans la fiole, en présence d'un excès de bromure de potassium bromuré, et il est demeuré dissous, à cause de l'action de ce réactif et de celle de l'acide chlorhydrique, opposés à la petite quantité d'antimoine absorbé. Dans ces conditions, il peut être regardé comme du perbromure, répondant, depuis l'antimoine libre, à un dégagement de $88^{Cal},4$ (*voir* p. 71).

Mais il s'est formé simultanément trois équivalents d'acide bromhydrique dissous, soit 3HBr. La formation de ce corps, dans ces conditions de dilution très grande, répondrait depuis le brome libre et l'hydrogène gazeux à

$+ 29^{Cal},5 \times 3 = + 88^{Cal},5$; mais, le brome étant dissous au préalable dans le bromure alcalin, il convient de diminuer ce nombre de $1^{Cal},33 \times 3 = 4^{Cal},0$: ce qui le ramène à $+ 84^{Cal},5$.

La formation du composé antimonié, retenu dans la fiole, et de l'acide bromhydrique, à partir de 122^{gr} d'antimoine métallique et de 3^{gr} d'hydrogène libre, $Sb + H^3$, aurait donc dégagé en définitive

$$88,4 + 84,5 = + 172^{Cal},9.$$

La différence entre ce nombre et le chiffre observé dans le calorimètre (rapporté à 122^{gr} d'antimoine) nous fournira la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié.

Mais la production d'une certaine dose de bromure antimonieux donne lieu à une correction. En effet, d'après ce qui précède (p. 68-70), l'antimoine, amené à cette forme, aurait dégagé seulement : $88,4 - 27,5 = 60^{Cal},9$ à partir du brome dissous dans le bromure alcalin, au lieu de $88^{Cal},4$. Il faut donc ajouter au nombre trouvé dans le calorimètre une quantité de chaleur proportionnelle à ce nombre, soit $88,4 - 60,9 = 27^{Cal},5$, multiplié par le rapport entre le poids de l'antimoine contenu dans les fumées et le poids 122^{gr}.

Quant aux petites quantités d'acide bromhydrique et chlorhydrique entraînées dans ces mêmes fumées, elles sont, non à l'état de gaz, mais à l'état d'hydrates pulvérisés, et ayant déjà dégagé à peu près la totalité de leur chaleur d'hydratation ; nous nous en sommes assurés d'après des contrôles spéciaux, que nous avons établis pour les expériences actuelles : nous n'avons pas cru utile dès lors d'en tenir compte dans les calculs thermiques [1].

---

[1] La même chose arrive pour les vapeurs d'acide sulfurique anhydre qui traversent l'eau en formant des fumées difficiles à condenser, comme je l'ai constaté.

Calculons maintenant la chaleur dégagée dans nos expériences, d'après les données qui précèdent :

I. $0^{gr},0385$ d'antimoine combiné dans la fiole ont développé : $83^{cal},0$;

Ce qui fait : $+ 264^{Cal},4$ pour 122^{gr} d'antimoine ; soit pour la chaleur de formation de SbH^3 :

$$172,9 - 264 = -91^{Cal},1.$$

Mais ce nombre est excessif, l'antimoine des fumées n'ayant pas été dosé.

II. $0^{gr},0553$ Sb combiné dans la fiole $+ 0^{gr},0011$ Sb combiné dans le condenseur ont produit $116^{cal},7$. La dernière portion aurait dû dégager en plus

$$\frac{0,0011}{122} \times 27,5 = 0^{Cal},25 :$$

ce qui porterait la chaleur totale à $116^{cal},95$;

Ce qui fait pour 122^{gr} d'antimoine : $+ 253^{Cal},2$; soit pour la formation de SbH^3 : $- 80^{Cal},3$.

III. $0^{gr},0388$ Sb combiné dans la fiole : $82^{cal},44$; l'antimoine entraîné dans les fumées n'a pas été dosé.

D'où l'on tire : pour 122^{gr} Sb : $+ 259^{Cal},0$.

Soit pour la formation de SbH^3 : $- 86^{Cal},3$, nombre excessif.

IV. $0^{gr},0455$ Sb combiné dans la fiole ont produit $94^{cal},8$. Cela ferait

Pour 122^{gr} : $+ 254^{Cal},1$. Pour la formation de SbH^3 : $- 81^{Cal},2$.

V. $0^{gr},0953$ Sb combiné dans la fiole $+ 0^{gr},0022$ Sb combiné dans le condenseur ont produit : $198^{cal},9$. Cette dernière portion aurait dû dégager en plus $0^{cal},50$, soit en tout $199^{cal},4$. Cela ferait :

Pour 122^{gr} Sb : $+ 255^{Cal},2$. Pour la formation de SbH^3 : $- 83^{Cal},0$.

VI. $0^{gr},0896$ Sb combiné dans la fiole $+ 0^{gr},0008$ Sb

combiné dans le condenseur : $187^{cal},0$; avec correction, $187^{cal},2$.

Cela ferait pour 122^{gr} Sb : $+ 254^{Cal},8$. Pour la formation de SbH^3 : $- 81^{Cal},9$.

Le Tableau suivant comprend tous les résultats. Mais on a marqué d'un astérisque les expériences I et III, où l'on a négligé de condenser les fumées, ce qui a dû exagérer les résultats, et on a pris seulement la moyenne des quatre autres expériences, plus exactes :

	Cal	
*I.....	— 90,1	»
II.....	»	— 80,1
*III.....	— 86,3	»
IV.....	»	— 81,2
V.....	»	— 83,0
VI.....	»	— 81,9
		$- 81^{Cal},8$

Ainsi

$$Sb + H^3 = SbH^3 \text{ gaz, absorbe : } - 81^{Cal},8.$$

Il résulte de ce chiffre que la formation de l'hydrogène antimonié est fortement endothermique; elle l'est plus même que celle de l'hydrogène arsénié ($-36^{Cal},7$). Cette circonstance pouvait être prévue, en raison de l'extrême instabilité du composé. Cependant ce chiffre ne dépasse guère la chaleur absorbée dans la formation d'une molécule de cyanogène ($-73^{Cal},9$), ou d'acétylène ($-60^{Cal},4$), qui sont plus stables.

Sur les conditions de formation de l'hydrogène antimonié.

L'origine de l'énergie ainsi accumulée dans l'hydrogène antimonié est tirée de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'antimoniure de zinc, réaction accompagnée en fait par un dégagement de chaleur. C'est à la formation du chlorure de zinc, aux dépens de l'antimoniure de zinc et

de l'acide chlorhydrique, que ce dégagement de chaleur, aussi bien que l'énergie emmagasinée dans la combinaison endothermique, est nécessairement dû. Or cette énergie exige le concours d'au moins 5 équivalents de zinc, dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique dégage environ $+85^{Cal},5$, avec l'acide étendu, et davantage avec l'acide concentré. Ces chiffres paraîtront approximativement applicables à l'alliage, si l'on observe que l'union de l'antimoine au zinc ne donne pas lieu à des effets thermiques bien manifestes ; et, en outre, que la densité de l'alliage, d'après Gellert et Cooke, est inférieure à la moyenne des composants. Or l'absence de condensation répond d'ordinaire à une faible chaleur de combinaison. L'alliage $SbZn^3$, en cédant son zinc à l'acide chlorhydrique, ne pourrait fournir que 52^{Cal} environ, quantité inférieure à $81^{Cal},8$. Ce serait donc l'alliage $SbZn^5$, formé de 2 parties d'antimoine et de 3 parties de zinc (sinon un alliage plus riche en zinc), qui serait nécessaire pour engendrer l'hydrogène antimonié

$$SbZn^5 + 5HCl = 5ZnCl + SbH^3 + H^2;$$

la réaction de cette dose de zinc sur l'acide dégageant environ $+85^{Cal},5$, chiffre supérieur à $81^{Cal},8$.

En fait, l'alliage $SbZn^3$, d'après Cooke [1], ne fournit que de l'hydrogène pur, en décomposant l'eau bouillante : ce qui s'explique, si l'on remarque que l'énergie nécessaire à la formation de l'hydrogène antimonié n'est pas ici présente. En effet, la réaction de cet alliage sur l'eau

$$SbZn^3 + 3HO = Sb + 3ZnO + H^3$$

dégagerait environ 21^{Cal}, d'après les remarques précédentes, c'est-à-dire une quantité fort inférieure à $81^{Cal},8$.

On s'explique par là la diversité des résultats obtenus

---

(1) *Jahr. de Liebig,* pour 1854, p. 359.

avec les alliages d'antimoine dans la préparation de l'hydrogène antimonié, les uns produisant de l'hydrogène antimonié, à l'exclusion des autres.

Dans la réaction bien connue du zinc sur le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, réaction qui donne lieu, comme on sait, à de l'hydrogène antimonié, il doit également se dissoudre au moins 5 équivalents de zinc, pour que la formation de l'hydrogène antimonié soit possible, car

$SbCl^3$ dissous dans HCl concentré $+ 3Zn$
$= Sb + 3ZnCl$ dis. $+ 3H$, ne dégage que : $+ 74^{Cal}$ environ,

quantité inférieure à $81^{Cal},8$;

Tandis que

$SbCl^3$ dissous $+ 2HCl$ dissous $+ 5Zn + Sb$
$+ 5ZnCl$ dissous $+ 5H$ dégage à peu près.. $+108^{Cal}$

quantité supérieure à $81^{Cal},8$.

Les circonstances toutes spéciales qui président à la formation de l'hydrogène antimonié, circonstances attribuées autrefois à cette condition vague que l'on appelait l'*état naissant,* s'expliquent donc d'une façon très claire par les théories thermochimiques ; ainsi que l'un de nous l'a établi depuis 1865, pour les faits de même ordre, en remplaçant par des notions précises les idées confuses que l'on se faisait autrefois sur l'état naissant et sur les affinités prédisposantes.

Comparons encore les chaleurs de formation des quatre hydrures triatomiques, pris sous forme gazeuse, en même temps que le poids atomique des éléments unis à l'hydrogène :

		Cal	Poids atomiques.
$Az + H^3 = AzH^3$,	dégage.....	$+12,2$	14
$P + H^3 = PH^3$,	dégage.....	$+11,6$	31
$As + H^3 = AsH^3$,	absorbe.....	$-36,7$	75
$Sb + H^3 = SbH^3$,	absorbe.....	$-81,8$	122

Ainsi, pour les trois derniers corps, les quantités de chaleur mises en jeu vont en décroissant, à mesure que le poids atomique de l'élément uni à l'hydrogène augmente. Il y a plus : la différence entre les poids atomiques du phosphore et de l'arsenic (44) ne s'écarte guère de la différence relative à l'arsenic et à l'antimoine (47), et le décroissement des chaleurs de formation des hydrures correspondants, soit — 48,3 et — 45,1, suit à peu près la même progression.

Les molécules formées par les éléments dont la masse chimique est la plus forte, dans une même série, sont à la fois les moins stables, et celles dont l'association a exigé le travail complémentaire le plus considérable. Ce sont là des relations communes aux diverses familles des combinaisons hydrogénées et métalliques : chlore, brome, iode ; oxygène, soufre, sélénium, tellure ; ainsi que l'un de nous l'a montré, il y a déjà quelque temps [1].

CHALEUR DE COMBUSTION DU CARBONE SOUS SES DIVERS ÉTATS : DIAMANT, GRAPHITE, CARBONE, AMORPHE ;

PAR MM. BERTHELOT ET PETIT.

La chaleur de combustion du carbone est l'une des données fondamentales de la Thermochimie ; elle l'est par elle-même, et surtout parce que cette chaleur de combustion, jointe à celle de l'hydrogène, permet de calculer les chaleurs de formation des composés organiques par les éléments, d'après les principes de calcul établis par

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 386 ; 1880.

l'un de nous en 1865 (¹); elle joue en outre un rôle essentiel dans l'évaluation de la chaleur animale.

L'existence des états allotropiques multiples du carbone, cristallisés et amorphes, complique ces problèmes, en même temps qu'elle en augmente l'intérêt.

Nous allons donner des mesures précises de la chaleur de combustion du carbone à l'aide des méthodes nouvelles, fondées sur l'emploi de la bombe calorimétrique.

Sans nous reporter jusqu'aux lointains essais de Lavoisier et Laplace, ni jusqu'aux chiffres de Dulong, rendus inexacts par la production, non soupçonnée d'abord, d'une certaine dose d'oxyde de carbone, il suffira de rappeler les expériences plus correctes de Favre et Silbermann (²), lesquelles ont fait foi jusqu'à ce jour et n'ont été encore reprises par personne, à cause de la grande difficulté de ce genre de déterminations. La formation d'une proportion d'oxyde de carbone, renfermant de 2 à 35 centièmes du carbone total, la lenteur des combustions primitives, qui duraient jusqu'à quarante-huit minutes, enfin la nécessité de pesées multiples et d'une combustion complémentaire ont rendu les mesures calorimétriques de ces auteurs extrêmement pénibles et jettent sur leurs résultats une incertitude qu'il nous a paru nécessaire d'écarter.

I. — Carbone amorphe tiré du charbon de bois.

Commençons par le *carbone amorphe*. Nous l'avons préparé avec du charbon de bois, convenablement divisé, et traité successivement par l'acide chlorhydrique bouillant, par l'acide fluorhydrique, par le chlore au rouge blanc, puis calciné dans le four Perrot. Le produit final (séché à 130°) était exempt d'hydrogène; il renfermait,

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 331.
(²) *Ibid.*, 3e série, t. XXXIV, p. 411.

sur 100 parties : 99,34 de carbone pur et 0,66 de cendres (évaluées par des pesées distinctes).

Voici les analyses :

I. — $0^{gr},3024$ de charbon desséché à 130° et brûlé sans avoir été exposé à l'air libre à la température ordinaire, même pendant un instant, ont fourni :

CO^2.....	$1^{gr},1011$

soit

C.....	0,3003
Cendres.....	0,0020
	0,3023

II. — $0^{gr},3085$ du même corps ont fourni :

CO^2.....	$1^{gr},1244$

soit

C.....	0,3066
Cendres.....	0,0020
	0,3086

Cela fait en centièmes :

C.....	99,30	99,38
Cendres.....	0,66	0,65
	99,96	100,03

Un tel charbon, si on le laisse refroidir au contact de l'air libre, attire l'humidité atmosphérique avec une promptitude extraordinaire. Il a suffi de le transporter à découvert, de la balance dans le tube à combustion, pour qu'il ait fixé ainsi, dans deux essais : 3,2 et 2,9 centièmes d'eau. Cette eau, si l'on n'y prenait garde, ferait croire à la présence de l'hydrogène dans le charbon : elle se reconnaît d'ailleurs aisément à deux circonstances :

1° Un échantillon de charbon, séché à 130° et pesé dans un tube bien clos, puis exposé à l'air, fournit ensuite à l'analyse un poids supérieur à celui du charbon réel. En outre, le poids de l'eau fixée dans l'analyse, par le tube à

ponce sulfurique, est précisément égal au poids de l'eau que fixe le même charbon refroidi en vase clos, puis laissé au contact de l'air, lequel poids d'eau peut être mesuré directement ;

2° Si l'on pèse au contraire le charbon au contact de l'air, sans précaution spéciale, le poids de l'eau recueillie dans le tube à ponce sulfurique, pendant la combustion, est précisément égal à l'excès du poids du charbon analysé sur les poids réunis du carbone réel et des cendres trouvés par l'analyse. Ce dernier caractère appartient d'ailleurs aussi aux hydrates de carbone. Mais le charbon calciné ne le présente pas en général.

La combustion du charbon purifié dans la bombe calorimétrique, au sein de l'oxygène comprimé à 25^{atm}, s'effectue sans difficulté : elle est totale et instantanée. La mesure proprement dite ne dure que quatre minutes. Nous avons exécuté 6 déterminations. Voici le détail de ces déterminations :

Combustion du charbon purifié.

Séché à 120°-130° jusqu'à poids constant ; pesé dans un flacon bouché, qu'on a laissé refroidir sous cloche, au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré.

I.

$0^{gr},437$ charbon brut ; cendres = $0^{gr},0028$ (0,66 p. 100).
Carbone réel = $0^{gr},4342$.

Période préliminaire.

0 minute.	17°,360	3 minutes.	17°,360
1.....	17,360	4.....	17,360
2.....	17,360		

Combustion.

5 minutes.	18,500+	7 minutes.	18,820+
6.....	18,782+	8.....	18,818+

Période postérieure.

9 minutes.	18°,810	12 minutes.	18°,785
10.....	18,802	13.....	18,775
11.....	18,795	14.....	18,770

Refroidissement initial par minute :

$$\Delta t_0 = 0,00.$$

Refroidissement final, par minute :

$$\Delta t_n = +0,008.$$

Correction du refroidissement :

$$\Delta t = +0,026.$$

Variation de la température, non corrigée :

$$\theta = 18^\circ,818 - 17^\circ,360 = 1^\circ,458.$$

Variation de la température corrigée :

$$T = 1^\circ,484.$$

Valeur en eau du calorimètre (oxygène compris), etc. :

$$M = 2398,4.$$

Poids de l'acide azotique formé :

AzO^6H équivaut à $5^{cc},5$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0173$.

Chaleur totale observée.....		$q_1 = 3559^{cal},2$
Chaleur dégagée par la combustion du fer..	$22^{cal},4$	$q_2 = 26,3$
Chaleur dégagée par la formation de AzO^6H étendu.....	$3,9$	
Chaleur réelle due à la combustion du carbone...		$q = 3532,9$

$$\text{Pour } 1^{gr}\ldots\ldots \frac{3532,2}{0,4342} = 8136^{cal},6.$$

II.

Charbon séché 3 heures, à 120°-130°,

$0^{gr},9468$ brut; cendres $= 0^{gr},0063$ (0,66 p. 100).

Carbone réel $= 0^{gr},9405$.

Période préliminaire.

0 minute...	17°,720	3 minutes...	17°,713
1	17,717	$4\frac{1}{2}$	17,710
2	17,715		

Combustion.

$5\frac{1}{2}$ minutes.	20,300+	$7\frac{1}{2}$ minutes.	20,858+
$6\frac{1}{2}$	20,820+	$8\frac{1}{2}$	20,850

Période postérieure.

$9\frac{1}{2}$ minutes.	20,834	$13\frac{1}{2}$ minutes.	10,770
$10\frac{1}{2}$	20,820	$14\frac{1}{2}$	20,750
$11\frac{1}{2}$	20,800	$15\frac{1}{2}$	20,738
$12\frac{1}{2}$	20,785		

$$\Delta t_0 = +0,002, \qquad \Delta t_n = +0,016,$$

$$\Delta t = +0,055.$$

$$\theta = 20^\circ,850 - 17^\circ,710 = 3^\circ,140.$$

$$T = 3^\circ,205. \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $13^{cc},4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0422$.

Chaleur totale..... $q_1 = 7686^{cal},8$

Chaleur de combustion du fer..... $22^{cal},4$
Chaleur due à AzO^6H étendu..... $9,6$ } $q_2 = 32,0$

Chaleur réelle due au carbone..... $q = 7654,8$

$$\text{Pour } 1^{gr}..... \frac{7654,8}{0,9405} = 8139^{cal},4.$$

III.

Charbon séché 4 heures dans l'étuve, à 120°-130°.

$0^{gr},8817$ brut; cendres $= 0^{gr},0059$ (0,66 p. 100).

Carbone réel $= 0^{gr},8758$.

Période préliminaire.

0 minute.	17°,037	3 minutes.	17°,052
1.....	17,042	4.....	17,057
2.....	17,047		

Combustion.

5 minutes.	19°,537	7 minutes.	20°,000
6.....	19,937	8.....	20,000

Période postérieure.

9 minutes.	19,985	14 minutes.	19,920
10.....	19,970	15.....	19,915
11.....	19,960	16.....	19,900
12.....	19,947	17.....	19,880
13.....	19,940		

$$\Delta t_0 = -0,005, \qquad \Delta t_n = +0,013.$$

$$\Delta t = +0,041.$$

$$\theta = 20,000 - 17,057 = 2^\circ,943.$$

$$T = 2^\circ,984, \qquad M = 2399,8.$$

AzO^6H équivaut à $12^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0378$.

Chaleur totale ..... $q_1 = 7160^{cal},3$

Chaleur due au fer..... $22^{cal},4$
Chaleur due à AzO^6H étendu $8,6$ } $q_2 = 31,0$

Chaleur réelle due au carbone..... $q = 7129,3$

$$\text{Pour } 1^{gr}..... \frac{7129,3}{0,8758} = 8140^{cal},6.$$

IV.

Charbon séché 3 heures dans l'étuve, à 130°.

$0^{gr},8466$ brut; cendres $= 0^{gr},0056$ (0,66 p. 100).

Carbone réel $= 0^{gr},841$.

Période préliminaire.

0 minute.	16°,480	5 minutes.	16°,500
1.....	16,482	6.....	16,500
2.....	16,485	7.....	16,505
3.....	16,490	8.....	16,508
4.....	16,495		

Combustion.

9 minutes.	18,800+	11 minutes.	19,343+
10.....	19,323+	12.....	19,343+

Période postérieure.

13 minutes.	19°,333	16 minutes.	19°,303
14.....	19,323	17.....	19,288
15.....	19,313	18.....	19,283

$$\Delta t_0 = -0,0035, \quad \Delta t_n = +0,010,$$

$$\Delta t = +0,028.$$

$$\theta = 19,343 - 16,508 = 2^\circ,835.$$

$$T = 2^g,863, \qquad M = 2399,8.$$

AzO^6H équivaut à $9^{cc},9$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0308$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 6870^{cal},5$
Fer.....	$22^{cal},4$	$q_2 = 29,5$
AzO^6H.....	$7,1$	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 6841,0$

$$\text{Pour } 1^{gr}..... \frac{6,841}{0,841} = 8134^{cal},3.$$

V.

Carbone 4 heures dans l'étuve, à 130°,

$0^{gr},6573$ brut; cendres $= 0^{gr},0044$ (0,66 p. 100).

Carbone réel $= 0^{gr},6529$.

Période préliminaire.

0 minute.	16°,798	3 minutes.	16°,798
1.....	16,798	4.....	16,798
2.....	16,798		

Combustion.

5 minutes.	18,500+	7 minutes.	19,880+
6.....	18,880+	8.....	18,995+

Période postérieure.

9 minutes.	18,984	12 minutes.	18,960
10.....	18,980	13.....	18,950
11.....	18,967	14.....	18,942

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = +0,10,$$

$$\Delta t = +0,032.$$

$$\theta = 18^\circ,995 - 16,798 = 2^\circ,197.$$

$$T = 2^\circ,229, \qquad M = 2399,8.$$

AzO^6H équivaut à $14^{cc},8$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0466$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 5349^{cal},1$
Fer.....	$22^{cal},4$	$q_2 = 33,1$
AzO^6H.....	$10,7$	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 5316,0$

$$\text{Pour } 1^{gr}..... \frac{5316}{0,6529} = 8141^{cal},8.$$

VI.

Charbon 5 heures dans l'étuve, à 130°.

$0^{gr},8166$ brut ; cendres $= 0^{gr},0053$ (0,66 p 100).

Carbone réel $= 0^{gr},8113$.

Période préliminaire.

0 minute.	$16^\circ,960$	4 minutes.	$16^\circ,978$
1.....	16,963	5.....	16,980
2.....	16,970	6.....	16,984
3.....	16,973	7.....	16,988

Combustion.

8 minutes.	19,100	10 minutes.	19,723
9.....	19,693	11.....	19,717

Période postérieure.

12 minutes.	19,703	16 minutes.	19,663
13.....	19,693	17.....	19,643
14.....	19,683	18.....	19,637
15.....	19,669	19.....	19,625

$$\Delta t_0 = -0,004, \qquad \Delta t_n = +0,0115,$$

$$\Delta t = -0^\circ,016 + 0^\circ,051 = +0^\circ,035.$$

$$\theta = 19,717 - 16,988 = 2^\circ,729.$$

$$T = 2^\circ,764, \qquad M = 2399,8.$$

AzO^6H équivaut à $19^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0573$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 6633^{cal}$
Fer.....	$22,4^{cal}$	$q_2 = 35,3$
AzO^6H.....	$12,9$	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 6597,7$

$$\text{Pour } 1^{gr}\ldots\ldots \frac{6597,7}{0,8113} = 8131^{cal},5.$$

En résumé, on a, pour le carbone amorphe, préparé au moyen du charbon de bois :

	Poids du carbone réel brûlé.	Chaleur de combustion rapportée à 1^{gr}.
	^{gr}	^{cal}
I.....	0,8113	8131,5
II	0,6529	8141,8
III.....	0,8410	8134,3
IV.....	0,8758	8140,6
V.....	0,9405	8139,4
VI.....	0,4242	8136,6
	Moyenne.	$8137^{cal},4$

Cela fait pour

$$C^2(= 12^{gr} \text{ carbone amorphe}) + O^4 = C^2O^4 : + 97^{Cal},65.$$

Ce nombre est le même à pression constante et à volume constant.

Favre et Silbermann ont trouvé en moyenne :

Pour 1^{gr} d'un carbone analogue : 8080^{cal}.

Soit pour $C^2 = 12$: $+ 96^{Cal},96$.

L'écart avec notre chiffre est de 7 millièmes environ. Étant donnée la complication de leurs mesures, il est surprenant qu'il ne soit pas plus élevé.

II. — Graphite cristallisé.

Nous avons employé du graphite cristallisé, provenant de la fabrication de la fonte de fer, et dont M. Güntz avait eu l'obligeance de nous procurer 1^{kg}. Il a été purifié

par des traitements réitérés au moyen de l'acide chlorhydrique; puis lavé et séché à l'étuve. Son analyse, dans cet état, a fourni, sur 100 parties :

C.....	99,79
Cendres.....	0,21
Hydrogène.....	0,02 (humidité?)

Par exemple : $0^{gr},7919$ de ce graphite ont fourni

CO^2.....	$2^{gr},8978$

c'est-à-dire

	gr
C.....	0,7902
Cendres.....	0,0017
Eau.....	0,0016

Voici les données des deux expériences préliminaires faites avec le graphite décrit ci-dessus, avec le concours de la naphtaline destinée à l'allumer, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure. Dans la combustion, il a été tenu compte non seulement des cendres, mais des écailles de graphite non brûlées qui subsistent parfois.

I.

Graphite.

Graphite brut.....	$0^{gr},8466$
Naphtaline.....	$0^{gr},2085$
Graphite réel brûlé.....	$0^{gr},8441$

Période préliminaire.

	°		°
0 minute.	10,200	3 minutes.	10,200
1.....	10,200	4.....	10,200
2.....	10,200		

Combustion.

5 minutes.	12,100+	8 minutes.	13,785+
6.....	13,580+	9.....	13,777+
7.....	13,770+		

Période postérieure.

10 minutes.	13,700	13 minutes.	13,710
11.....	13,743	14.....	13,691
12.....	13,725		

$$\Delta t_0 = 0,00, \qquad \Delta t_n = +0,017,$$

$$\Delta t = +0,0678.$$

$$\theta = 13^\circ,777 - 10,200 = 3^\circ,577.$$

$$T = 3^\circ,6448, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $8^{cc},3$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0258$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 8742^{cal},0$
	cal	
Chaleur due au fer.....	22,4	$q_2 = 2050^{cal},7$
» à la naphtaline.....	2022,45	
» à l'acide AzO^6H étendu	5,86	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 6691^{cal},3$

Pour 1^{gr}..... $\frac{6691,3}{0,8441} = 7929^{cal},1$.

II.

	gr
Graphite brut.....	0,7911
Naphtaline.....	0,139
Graphite réel brûlé.....	0,7846

Période préliminaire.

	°		°
0 minute.	10,590	3 minutes.	10,598
1.....	10,592	4.....	10,600
2.....	10,595		

Combustion.

5 minutes.	12,000+	7 minutes.	13,700+
6.....	13,460+	8.....	13,720+

Période consécutive.

9 minutes.	13,709	12 minutes.	13,678
10.....	13,700	13.....	13,670
11.....	13,685	14.....	13,660

$$\Delta t_0 = -0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,010,$$

$$\Delta t = -0,01 + 0,036, \qquad \Delta t = +0,026.$$

$$\theta = 13^\circ,720 - 10,600 = 3^\circ,120.$$

$$T = 3^\circ,146, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à 9^{cc} KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0283$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 7545^{cal},3$
	cal	
Chaleur due au fer.....	22,4	$q_2 = 1377^{cal},1$
» à la naphtaline.....	1348,3	
» à l'acide AzO^6H étendu.	6,4	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 6168^{cal},2$

$$\text{Pour } 1^{gr}\ldots\ldots \frac{6168,2}{0,7846} = 7863^{cal},2.$$

D'après ces deux mesures, la combustion de ce graphite a fourni, pour 1^{gr} de carbone réel (2 expériences) : $7894^{cal},4$.

Les combustions calorimétriques ont été exécutées avec le concours d'un poids auxiliaire de naphtaline, destiné à en produire l'inflammation.

En effet, comme la petite spirale de fer incandescente ne suffisait pas pour enflammer le graphite, nous avons dû le mélanger avec un corps plus aisément combustible : nous avons choisi la naphtaline, composé dont la chaleur de combustion, déterminée dans quatre séries d'expériences, faites par trois groupes d'opérateurs différents et avec trois instruments distincts, peut être regardée comme connue avec une très grande exactitude [1]. Pour 1^{gr}, elle s'élève à $9692^{cal},1$ à volume constant. Le poids de ce combustible auxiliaire a varié du tiers au cinquième de celui du graphite.

A cet effet, après avoir pesé le graphite sur la lame de platine percée de petits trous et emboutie, qui lui sert de support pendant la combustion, on y ajoute un peu de naphtaline : on chauffe légèrement pour la fondre et la répartir dans la masse du graphite, auquel elle forme enduit. On pèse de nouveau, après refroidissement, pour avoir le poids exact de la naphtaline additionnelle. Puis on procède à la combustion.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 303 et 326.

Celle-ci ne brûle pas toujours complètement le graphite ; il en reste parfois des écailles, représentant quelques milligrammes au plus, que l'on pèse avec soin après la combustion. La lame de platine doit ensuite reproduire un poids identique au poids initial, ce que l'on a pris soin de vérifier très exactement après chaque combustion. Parfois, cette lame retient à sa surface quelques petits globules de fer magnétique, qu'il convient de détacher, avant de faire cette vérification.

Le graphite précédent semblant conserver encore un peu d'hydrogène, nous avons cru utile, pour plus d'exactitude, de le chauffer au rouge un instant en présence de l'air : ce qui l'a débarrassé, en effet, de la trace d'hydrogène qu'il retenait jusque-là ; une sorte de pétillement de la matière en accompagne le départ. Le graphite purifié a été ensuite brûlé dans la bombe calorimétrique, toujours avec le concours de la naphtaline.

Voici le détail de ces déterminations :

I.

Graphite.

Naphtaline	$0^{gr},2651$
Graphite réel brûlé	$0^{gr},9716$

Période préliminaire.

0 minute.	10°,265	2 minutes.	10°,265
1.....	10,265	3.....	10,265

Combustion.

4 minutes.	10,265+	7 minutes.	14,460+
5.....	12,250+	8.....	14,505+
6.....	14,180+		

Période consécutive.

9 minutes.	14,487	12 minutes.	14,425
10.....	14,465	13.....	14,405
11.....	14,445		

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = + 0,020,$$

$$\Delta t = + 0,058.$$

$$\theta = 14^\circ,505 - 10^\circ,265 = 4^\circ,240.$$

$$T = 4^\circ,298, \qquad M = 2398,4,$$

AzO^6H équivaut à 7^{cc} KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. = $0^{gr},022$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 10284^{cal},7$
Fer.....	$22^{cal},4$	$q_2 = 2598,9$
Naphtaline.....	2571,5	
AzO^6H étendu.....	5	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 7685,8$

Pour 1^{gr}..... $\frac{7685,8}{0,9716} = 9710^{cal},4$.

II.

$0^{gr},4882$ graphite.

$0^{gr},0918$ naphtaline.

Pas de résidu de graphite après la combustion.

Cendres, 0,21 pour 100.

Graphite réel brûlé = $0^{gr},4872$.

Période préliminaire.

0 minute.	10°,340	2 minute.	10°,340
1.....	10,340	3.....	10,340

Combustion.

4 minutes.	11,500 +	6 minutes.	12,295 +
5.....	12,210 +	7.....	12,300 +

Période consécutive.

8 minutes.	12,292	11 minutes.	12,265
9.....	12,283	12.....	11,250
10.....	12,275	13.....	11,255
14.....	11,242		

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = + 0,0085,$$

$$\Delta t = + 0,00262.$$

$$\theta = 12,300 - 10,340 = 1^{\circ},960.$$

$$T = 1^{\circ},9862, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $5^{cc},1$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0157$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 4763^{cal},7$
Fer.....	$22^{cal},4$	$q_2 = 916,5$
Naphtaline.....	890,5	
AzO^6H étendu.....	3,6	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 3847,2$

Pour 1^{gr}..... $\frac{3847,2}{0,4872} = 7896^{cal},5$.

III.

$0^{gr},8654$ graphite brut.

$0^{gr},1801$ naphtaline.

Graphite réel brûlé (par la perte de poids) $= 0^{gr},8626$.

Graphite non brûlé $= 0^{gr},0010$.

Vérification	Graphite brut.....	$0^{gr},8654$
	A déduire (cendres).....	0,0018
	Non brûlé (pesé séparément).....	0,0010
		0,8626

Le poids de la capsule de platine a été retrouvé identique.

Période préliminaire.

0 minute.	$10^{\circ},880$	3 minutes.	$10^{\circ},880$
1.....	10,880	4.....	10,880
2.....	10,880		

Combustion

5 minutes.	13,300 +	8 minutes.	14,412 +
6.....	14,320 +	9.....	14,400 +
7.....	10,405 +		

Période consécutive.

10 minutes.	14,380	14 minutes.	14,320
11.....	14,360	15.....	14,304
12.....	14,345	16.....	14,290
13.....	14,328		

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = + 0,015,$$

$$\Delta t = + 0,0637.$$

$$\theta = 14,400 - 10,880 = 3^\circ,520.$$

$$T = 3^\circ,5837, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $11^{cc},8$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0376$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 8595^{cal}$
Fer.....	$22,4^{cal}$	$q^2 = 1777,8$
Naphtaline.....	$174,7$	
AzO^6H étendu.....	$8,4$	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 6817,2$

$$\text{Pour } 1^{gr}..... \frac{6817,2}{0,8626} = 7900^{cc},6.$$

IV.

$0^{gr},6785$ graphite brut.
$0^{gr},1517$ naphtaline.

Graphite réel brûlé $= 0^{gr},677$.

Poids de la capsule vérifié après combustion.

Période préliminaire.

0 minute.	$10^\circ,165$	2 minutes.	$10^\circ,175$
1.....	$10,170$	3.....	$10,180$

Combustion.

4 minutes.	$12,800 +$	6 minutes.	$13,980 +$
5.....	$13,800 +$	7.....	$14,010 +$

Période consécutive.

8 minutes.	$14,000$	11 minutes.	$14,970$
9.....	$13,990$	12.....	$14,960$
10.....	$14,985$	13.....	$14,950$

$$\Delta t_0 = - 0,005, \qquad \Delta t_n = + 0,010,$$

$$\Delta t = - 0,0452 = + 0,020 + 0,0252.$$

$$\theta = 14^\circ,010 - 10^\circ,180 = 2^\circ,838.$$

$$T = 2^\circ,8552, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $6^{cc},7$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},021$.

Chaleur totale		$q_1 = 6847^{cal},3$
Fer	$22^{cal},4$	$q_2 = 1498,6$
Naphtaline	1471,5	
AzO^6H étendu	4	
Chaleur réelle due au carbone		$q = 5348,7$

$$\text{Pour } 1^{gr} \ldots \frac{5348,7}{0,677} = 7900^{cal},6.$$

V.

$0^{gr},7944$ graphite brut.
$0^{gr},2024$ naphtaline.

Graphite réel brûlé (par la perte de poids) $= 0^{gr},7913$,
Non brûlé $= 0^{gr},0014$.

Vérification.	Graphite brûlé	0,7913
	Cendres	0,0017
	Graphite non brûlé	0,0014
		0,7944

Poids de la capsule de platine retrouvé identique.

Période préliminaire.

0 minute.	10°,095	3e minute.	11°,000
1	11,000	4	11,000
2	11,000	5	11,000

Combustion.

6e minute.	13,000 +	8e minute.	14,380 +
7	14,200 +	9	14,400 +

Période consécutive.

10e minute.	14,385	13e minute.	14,350
11	14,375	14	14,538
12	14,362		

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = +0,0125,$$

$$\Delta t = +0,038,$$

$$\theta = 14^\circ,400 - 11^\circ,000 = 3^\circ,400.$$

$$T = 3^\circ,438, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $11^{cc},4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0359$.

Chaleur totale		$q_1 = 8246^{cal}$
Fer	$22,4^{cal}$	$q_2 = 1993,8$
Naphtaline	1963,3	
AzO^6H étendu	8,1	
Chaleur réelle due au carbone		$q = 6252,2$

$$\text{Pour } 1^{gr} \ldots\ldots \frac{6252,2}{0,7913} = 7900^{cal},9.$$

Voici le résumé des déterminations exécutées sur le graphite :

	Poids du carbone graphite (1).	Chaleur de combustion rapportée à 1^{gr}.
	gr	cal
I	0,9716	7910,4
II	0,4872	7896,5
III	0,8626	7900,6
IV	0,6770	7900,6
V	0,7913	7900,9
	Moyenne.	$7901^{cal},2$

Les écarts extrêmes s'élèvent à moins de 2 millièmes.

Le graphite initial avait fourni sensiblement le même chiffre.

On tire de là, pour

$$C^2 (= 12^{gr} \text{ graphite cristallisé}) + O^4 = C^2O^4 : + 94^{Cal},81.$$

Favre et Silbermann ont trouvé, en moyenne, pour 1^{gr} de graphite de deux origines : 7796^{cal} et 7762^{cal} ;

Soit pour $C^2 = 12^{gr}$: $93^{Cal},55$ et $93^{Cal},14$.

L'écart de ces chiffres et de nos mesures s'élève, pour le nombre extrême, à près de 2 centièmes. Ces auteurs avaient employé comme combustible auxiliaire du charbon de bois, formant le tiers du poids du graphite.

(1) Cendres déduites.

III. — Diamant.

Nous attachions une grande importance à mesurer la chaleur de combustion du diamant, à cause de l'intérêt théorique qui s'attache à cette forme du carbone cristallisé, si différente des deux autres par la plupart de ses caractères. Mais son prix élevé rend les essais de ce genre extrêmement coûteux. Heureusement, nous avons rencontré un négociant en diamants, M. Léopold Taub, qui, avec une grande libéralité, a bien voulu nous donner 5 grammes de diamant pour l'exécution de nos expériences. Nous devons le remercier ici de sa générosité scientifique. Nous avons pu opérer ainsi sur le diamant cristallisé (du Cap) et sur le diamant noir, non clivable, qui porte le nom de *bort*.

La combustion du diamant s'est effectuée sans difficulté, en opérant sur des fragments concassés et associés à une dose de naphtaline, qui a varié entre 11 et 16 centièmes du poids du diamant, c'est-à-dire qu'elle a été bien moindre qu'avec le graphite. Les cendres de ce diamant s'élevaient à 0,12 pour 100.

Voici les données numériques :

I.

Diamant du Cap. — Concassé en menus morceaux au mortier d'acier, puis lavé à l'acide chlorhydrique, lavé à l'eau pure et finalement lavé et séché. On l'a brûlé avec le concours d'un peu de naphtaline, sur une plaque de platine emboutie et perforée de petits trous. On a employé

$0^{gr},8816$ diamant brut,
$0^{gr},1168$ naphtaline.

Après combustion, on a pesé la plaque, sur laquelle se trouvait un peu de diamant non brûlé et les cendres de la portion brulée. On a obtenu ainsi un excès de poids :

Résidu (diamant non brûlé et cendres)... $0^{gr},0230$

On a déduit cet excès du poids du diamant initial. Puis on a détaché ce résidu et on a vérifié que la plaque reprenait son poids initial; elle ne retenait pas de globule d'oxyde de fer incrusté, provenant de la combustion du fil métallique. En définitive, on a trouvé :

Diamant brûlé = $0^{gr},8586$.

Période préliminaire.

0 minute .	$16^{\circ},280$	3e minute.	$16^{\circ},287$
1.....	16,282	4.....	16,288
2.....	16,285	5.....	16,290

Combustion.

6e minute.	17,400	8e minute.	19,500 +
7.....	18,700+	9.....	19,553 +

Période consécutive.

10e minute.	19,540	13e minute.	19,500
11.....	19,525	14.....	19,490
12.....	19,515	15.....	19,475

$$\Delta t_0 = -\ 0,002, \qquad \Delta t_n = +\ 0,013,$$

$$\Delta t = -0,008 + 0,039 = +0,031.$$

$$\theta = 19^{\circ},553 - 16,290 = 3^{\circ},263.$$

$$T = 3^{\circ},294, \qquad M = 2399,6.$$

AzO^6H équivaut à $8^{cc},8$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. = $0^{gr},028$.

Chaleur totale ..... $q_1 = 7904^{cal},6$

Fer	$22^{cal},4$	$q_2 = 1161,6$
Naphtaline.....	1133,0	
AzO^6H étendu.....	6,2	

Chaleur réelle due au carbone... $q = 6743$

Pour 1^{gr}..... $\frac{6743}{0,8586} = 7853^{cal},6$.

II.

$0^{gr},3875$ diamant brut,
$0^{gr},0409$ naphtaline.

Résidu (diamant non brûlé et cendres). $0^{gr},0121$

Diamant brûlé = 0,3754.

Période préliminaire.

0 minute.	15°,545	3e minute.	15°,555
1.....	15,548	4.....	15,558
2.....	15,552	5.....	15,562

Combustion.

6e minute.	16,100+	8e minute.	16,940+
7.....	16,800+	9.....	16,956+

Période consécutive.

10e minute.	16,950	13e minute.	16,935
11.....	16,943	14.....	16,927
12.....	16,940	15.....	16,920

$$\Delta t_0 = -\ 0{,}0034, \qquad \Delta t_n = +\ 0{,}006,$$

$$\Delta t = -\ 0{,}0136 + 0{,}0263 = +\ 0{,}0127.$$

$$\theta = 16^\circ{,}956 - 15^\circ{,}562 = 1^\circ{,}394,$$

$$T = 1^\circ{,}4067, \qquad M = 2398{,}4.$$

AzO^6H équivaut à $3^{cc}{,}4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr}{,}0107$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 3372^{cal}{,}8$
Fer.....	$22^{cal}{,}4$	$q_2 = 421{,}5$
Naphtaline.....	$396{,}7$	
AzO^6H étendu.....	$2{,}4$	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 2951{,}3$

$$\text{Pour } 1^{gr}\ldots\ldots \quad \frac{2951{,}3}{0{,}3754} = 7861^{cal}{,}4.$$

III.

Diamant brut.....	$0^{gr}{,}7295$
Naphtaline.....	$0{,}1315$
Résidu (diamant non brûlé et cendres).	$0{,}0137$

Diamant brûlé $= 0^{gr}{,}7158$.

Période préliminaire.

0 minute.	16°,485	3e minute.	16°,485
1.....	16,485	4.....	16,485
2.....	16,485	5.....	16,485

Combustion.

6e minute.	17°,700+	8e minute.	19°,310+
7.....	18,800+	9.....	19,345+

Période consécutive.

10e minute.	19,335	13e minute.	19,305
11.....	19.325	14.....	19,295
12.....	19,315	15.....	19,285

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = + 0,010,$$

$$\Delta t = + 0,027.$$

$$\theta = 19,345 - 16,485 = 2^\circ,860,$$

$$T = 2^\circ,807, \qquad M = 2399,6.$$

AzO^6H équivaut à $5^{cc},4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},0107$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 6928^{cal},0$
Fer....	$22^{cal},4$	
Naphtaline.....	$1275,6$	$q_2 = 1300,4$
AzO^6H étendu.....	$3,7$	
Chaleur réelle due au carbone...		$q_2 = 5627,6$

$$\text{Pour } 1^{gr}\ldots\ldots \frac{5627,6}{0,7158} = 7862^{cal},2.$$

IV.

Diamant brut.....	$0^{gr},8300$
Naphtaline.....	$0,1264$
Résidu.....	$10,070$

Diamant brûlé $= 0^{gr},8138$.

Période préliminaire.

0 minute.	15°,900	3e minute.	15°,902
1.....	15,900	4.....	15,905
2.....	15,902	5.....	15,905

Combustion.

6e minute.	16,700 +	8e minute.	18,700+
7.....	17,800+	9.....	19,067+

Période consécutive.

10e minute.	19°,055	14e minute.	19°,010
11.....	19,045	15.....	18,995
12.....	19,034	16.....	18,982
13.....	19,020		

$$\Delta t_0 = -0,001, \qquad \Delta t_n = +0,012,$$

$$\Delta t = -0,004 + 0,029 = +0,025.$$

$$\theta = 19°,067 - 15°,905 = 13°,162,$$

$$T = 3°,187, \qquad M = 2399,6.$$

AzO^6H équivaut à $5^{cc},4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. $= 0^{gr},017\,AzO^6H$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 7647^{cal},8$
Fer.....	$22^{cal},4$	$q_2 = 1252,2$
Naphtaline.....	1226,1	
AzO^6H étendu.....	3,7	
Chaleur réelle due au carbone...		$q = 6395,6$
Pour 1^{gr}.....		$7858^{cal},8$

En résumé, nous avons obtenu avec le diamant :

Poids du carbone diamant.	Chaleur de combustion rapportée à 1^{gr}.
$0^{gr},8586$.....	$7853^{cal},6$
0,3754.....	7861,4
0,7158.....	7862,2
0,8138.....	7858,8
Moyenne.....	$7859^{cal},0$

Les résultats extrêmes ne s'écartent que d'un millième. On tire de là

$$C^2 (= 12^{gr} \text{ carbone diamant}) + O^4 = C^2O^4 \ldots\ldots \quad 94^{Cal},31$$

Deux expériences ont été faites avec le diamant bort. En voici les données :

I.

Diamant bort.

	gr
Diamant brut.....	0,4220
Naphtaline.....	0,1171
Résidu.....	0,0017

Diamant réel brûlé = $0^{gr},4203$.

Période préliminaire.

	°		°
0 minute.	15,340	3e minute.	15,340
1.....	15,340	4.....	15,340
2.....	15,340		

Combustion.

5e minute.	16,300+	7e minute.	17,158+
6.....	16,820+	8.....	17,179+

Période consécutive.

9e minute.	17,170	13e minute.	17,143
10.....	17,170	14.....	17,125
11.....	17,152	15.....	17,115
12.....	17,143		

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = + 0,009,$$

$$\Delta t = + 0,024.$$

$$\theta = 17^\circ,179 - 15^\circ,340 = 1^\circ,839.$$

$$T = 1^\circ,863, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $6^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. = $0^{gr},0195$ AzO^6H.

	cal	
Chaleur totale.....		$q_1 = 4468,2$
	cal	
Fer.....	22,4	$q_2 = 1162,6$
Naphtaline.....	1135,9	
AzO^6H étendu.....	4,3	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 3305,6$

Pour 1^{gr}..... $\frac{3305,6}{0,4203} = 7864^{cal},7$.

II.

Diamant brut.....	$0^{gr},5023$
Naphtaline	0,1088
Résidu	0,0066

Diamant réel brûlé = $0^{gr},4957$.

Période préliminaire.

0 minute.	$15^{\circ},490$	3e minute.	$15^{\circ},498$
1.....	15,490	4.....	15,500
2.....	15,495		

Combustion.

5e minute.	16,400+	7e minute.	17,540+
6.....	17,400+	8.....	17,550+

Période consécutive.

9e minute.	17,540	12e minute.	17,510
10.....	17,530	13.....	17,500
11.....	17,520		

$$\Delta t_0 = -\ 0,0025, \qquad \Delta t_n = +\ 0,010$$

$$\Delta t = -\ 0,01 + 0,036,$$

$$\Delta t = +\ 0,026.$$

$$\theta = 17^{\circ},550 - 15^{\circ},500 = 2^{\circ},050.$$

$$T = 2^{\circ},076, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $9^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv. = $0^{gr},029$.

Chaleur totale.....		$q_1 = 4979^{cal},0$
Fer	22,4	$q_2 = 1084,3$
Naphtaline.....	1055,3	
AzO^6H.....	6,6	
Chaleur réelle due au carbone.....		$q = 3894,7$

Pour 1^{gr}..... $\frac{3894,7}{0,4957} = 7857,1$.

En résumé, nous avons obtenu pour le bort :

Poids du carbone diamant bort.	Chaleur de combustion pour 1^{gr}.
^{gr}	^{cal}
0,4203	7864,7
0,4957	7857,1
	$7860^{cal},9$
Pour $C^2 = 12^{gr}$	$94^{Cal},34$

C'est le même chiffre sensiblement que pour le diamant ordinaire.

Favre et Silbermann ont fait seulement deux combustions, avec 2^{gr} de diamant en tout, mêlé (chaque fois?) avec $1^{gr},5$ de charbon : ce qui diminue beaucoup la précision. Ils ont trouvé pour 1^{gr} : 7770^{cal} et 7878^{cal}. Ils ont préféré le premier chiffre, seul reproduit dans leur Tableau final et qui conduit, pour $C^2 = 12^{gr}$, à $93^{Cal},24$.

L'écart avec nos mesures surpasse un centième.

Le Tableau suivant résume nos propres résultats :

	Chaleur moléculaire de combustion (pour 12^{gr}).
	^{Cal}
Carbone amorphe	97,65
Graphite cristallisé	94,81
Diamant	94,31

Ces trois variétés fournissent donc des résultats différents : l'écart surpasse $3^{Cal},24$ ou 3 centièmes pour le carbone amorphe; il est d'un demi-centième pour le graphite. Telle est la chaleur qui se dégagerait, si l'on ramenait ces deux variétés à l'état de diamant. Les valeurs anciennes adoptées jusqu'ici pour la chaleur de combustion du carbone doivent donc être augmentées dans une proportion très sensible, laquelle modifie les calculs relatifs à la chaleur animale, et accroît en même temps les chaleurs de formation de tous les composés organiques depuis leurs éléments, telles qu'elles ont été calculées jusqu'à ce jour.

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES NITRILES;

PAR MM. BERTHELOT ET PETIT.

L'étude des chaleurs de formation des nitriles offre un grand intérêt pour les diverses théories de la Chimie organique, et spécialement pour celle de la chaleur animale. En effet, certaines indications relevées autrefois par l'un de nous (1), jointes à ses expériences sur la chaleur de formation des composés cyaniques (2) et des amides (3), tendent à présenter les nitriles comme le type des composés susceptibles de fournir de la chaleur par simple hydratation, en dehors de tout phénomène d'oxydation. Aussi avons-nous accueilli avec joie la proposition qui nous fut faite très gracieusement par M. L. Henry de mettre à notre disposition des échantillons purifiés et analysés par lui des nitriles d'acides bibasiques, composés homologues du cyanogène, sur lesquels il a publié des recherches faisant époque et dont tous les chimistes ont gardé un profond souvenir.

A côté du cyanogène (nitrile oxalique), $C^4 Az^2$, déjà étudié par l'un de nous (4), au point de vue thermochimique, sont venus ainsi se ranger :

Le méthyl cyanogène ou nitrile malonique . . .	$C^6 H^2 Az^2$
Le diméthyl cyanogène ou nitrile succinique . .	$C^8 H^4 Az^2$
Et le nitrile glutarique	$C^{10} H^6 Az^2$

Nous en avons exécuté également l'étude.

Nous avons cru utile d'y joindre, comme terme de compa-

---

(1) Ce Recueil, 3e série, t. VI, vers la fin.

(2) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 433, et t. XXIII, p. 252.

(3) Ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 348.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 433.

raison, les nitriles monobasiques de la série grasse, tels que :

L'acide cyanhydrique (nitrile formique)..... C^2HAz

déjà étudié par l'un de nous ;

Le nitrile acétique..... C^4H^3Az

dont M. Henry nous a fourni un échantillon préparé par lui et remarquablement pur ;

Et les nitriles suivants, achetés chez Kahlbaum, puis rectifiés par nous et analysés spécialement :

Le nitrile propionique..... C^6H^5Az
Le benzonitrile..... $C^{14}H^5Az$
Le tolunitrile (ortho)..... } $C^{16}H^7Az$
Et son isomère, le cyanure de benzyle..... }

Nous avons brûlé tous ces corps dans la bombe calorimétrique : ce qui s'est fait sans difficulté, avec l'aide de divers artifices qui vont être décrits dans notre Mémoire.

Voici les chiffres observés :

PREMIÈRE PARTIE.

NITRILES D'ACIDES MONOBASIQUES.

I. — **Acétonitrile**, C^4H^3Az.

Donné par M. L. Henry, qui l'a analysé. Point d'ébullition : $81^\circ,5$, sous la pression de $0^m,763$.

Combustion dans la bombe.

3 combustions dans la bombe calorimétrique ont donné pour 1^{gr} : 7124^{cal}; 7088^{cal}; $7118^{cal},6$.

Exposons le détail de ces expériences.

Première expérience.

En raison de la volatilité du produit, on a dû le renfermer dans une capacité close. A cet effet, on a recouvert la capsule de platine, destinée à la combustion, avec une couche mince et horizontale de coton nitrique, non adhérente au platine, si ce n'est sur les bords. On obtient

cette couche en évaporant par insufflation une solution de collodion, de façon à constituer une sorte d'ampoule close, à goulot étroit et à parois mixtes, le fond étant en platine, la partie supérieure et le goulot en coton nitrique. On y a insufflé par le goulot de l'ampoule un courant d'air, de façon à compléter l'évaporation de l'éther et à dessécher complètement le coton nitrique.

La capsule de platine avait été pesée préalablement; on l'a pesée ensuite, afin de connaître le poids précis de la couche de coton nitrique ($0^{gr},0272$ dans l'expérience actuelle; $0^{gr},0022$ dans d'autres, etc.). La chaleur de combustion de ce dernier, préparé dans les mêmes conditions, a été déterminée dans des expériences spéciales, lesquelles ont donné des chiffres concordant avec les déterminations analogues de MM. Sarrau et Vieille :

1^{gr} de ce coton nitrique dégageait, en brûlant dans l'oxygène : 2782^{cal}.

La donnée auxiliaire ainsi introduite dans l'expérience actuelle ne s'élevait pas à plus de 2 pour 100 de la chaleur totale de combustion, et elle a été réduite dans les autres expériences à quelques millièmes, ainsi qu'il résulte des nombres qui vont être présentés.

La capsule étant recouverte de coton nitrique, on y a introduit par le petit goulot central un poids du nitrile égal à $0^{gr},4987$.

Il est pesé ainsi à l'abri de l'air : on a fermé le goulot à l'aide d'une ligature faite avec un fil très fin de platine. On a brûlé le tout dans la bombe calorimétrique :

Période préliminaire.

0 minute..	$14^{\circ},140$	3e minute.	$14^{\circ},148$
1.....	14,145	4.....	14,150
2.....	14,145		

Combustion.

5e minute.	15,480+	7e minute.	15,650+
6.....	15,640+	8.....	15,657+

Période postérieure.

9e minute.	15°,648	12e minute.	15°,630
10.....	15,642	13.....	15,623
11.....	15,635		

$$\Delta t_0 = -0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,007,$$

$$\Delta t = -0,01 + 0,031 = +0,021.$$

$$\theta = 15^\circ,657 - 14^\circ,150 = 1^\circ,507,$$

$$T = 1^\circ,528, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $20^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équivalent par litre.

	cal
Combustion de la spirale de fer.....	22,4
» du coton nitrique.....	75,7
Formation de AzO^6H étendu.....	14,4
$q_2 =$	$112^{cal},5$

$$q_1 = 3665^{cal},2$$
$$q_2 = 112,5$$
$$q = 3552^{cal},7$$

Pour 1^{gr}..... 7124^{cal}.

Deuxième expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},685$
Coton nitrique.....	0,0022

Période préliminaire.

0 minute.	14°,380	3e minute.	14°,388
1.....	14,383	4.....	14,390
2.....	14,385		

Combustion.

5e minute.	16,100+	7e minute.	16,402+
6.....	16,380+	8.....	16,405+

Période postérieure.

9e minute.	16,397	12e minute.	16,375
10.....	16,390	13.....	16,367
11	16,380		

$$\Delta t_0 = -0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,0075,$$

$$\Delta t = -0,01 + 0,034 = +0,024.$$

$$\theta = 16^\circ,405 - 14^\circ,390 = 2^\circ,015.$$

$$T = 2^\circ,039, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $26^{cc},8$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer	10,2
(Une partie du fer n'a pas brûlé; elle a été pesée.)	
Combustion du coton nitrique	6,1
Formation de AzO^6H étendu	19,1
	$q_2 = 35,4$

$$q_1 = 4890^{cal},5$$
$$q_2 = 35,4$$
$$q = 4855^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... 7088^{cal}.

Troisième expérience.

Nitrile	$0^{gr},6337$
Coton nitrique	0,0026

Période préliminaire.

0 minute.	14°,250	3e minute.	14°,257
1.....	14,255	4.....	14,260
2.....	14,255		

Combustion.

5e minute.	15,740+	7e minute.	16,140+
6.....	16,100+	8.....	16,138+

Période postérieure.

9e minute.	16,130	12e minute.	16,107
10.....	16,120	13.....	16,100
11.....	16,115		

$$\Delta t_0 = -0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,0075,$$

$$\Delta t = -0,01 + 0,33 = +0,023.$$

$$\theta = 16^\circ,138 - 14,260 = 1^\circ,878,$$

$$T = 1^\circ,901, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $26^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique.....	7,2
Formation de AzO^6H étendu.....	18,6
	48,2

$$q_1 = 4559^{cal},2$$
$$q_2 = 48,2$$
$$q = 4511^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... $7118^{cal},6$.

Résumé.

	Poids d'acétonitrile.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
	gr	cal
I.....	0,4987	7124
II.....	0,685	7088
III.....	0,6337	7118,6
Moyenne.....		$7110^{cal},6$

Soit pour la réaction

$$C^4H^3Az \text{ liquide} + O^{11} = 2C^2O^4 + 3HO + Az. \begin{cases} +291^{Cal},5, \text{ à volume constant ;} \\ +291^{Cal},65, \text{ à pression constante.} \end{cases}$$

On en déduit : Formation depuis les éléments,

$$C^4(\text{diamant}) + H^3 \text{ gaz} + Az \text{ gaz} = C^4H^3Az \text{ liquide} \ldots \quad +0^{Cal},5$$

Transformation en acétate d'ammoniaque,

$$C^4H^3Az \text{ liq.} + 2H^2O^2 \text{ liq.} = C^4H^4O^4, AzH^3 \begin{cases} \text{solide} \ldots & +12^{Cal},5 \\ \text{dissous.} & +12^{Cal},7 \end{cases}$$

II. — **Propionitrile**, C^6H^5Az.

Acheté chez Kahlbaum ; purifié par nous.

Voici les données des expériences.

Ce corps bout entre 97° et 97°,5, sous la pression de $0^m,757$.

Dosage d'azote en volume :

Poids du nitrile..... $0^{gr},1929$

Azote $= 43^{cc},6$; $H = 751^{mm}$; $t = 20°$; $f = 17^{mm},4$.

D'où résulte :

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100, en poids....	25,47	25,45

Combustion dans la bombe.

3 combustions ont donné pour 1^{gr} : $8111^{cal},4$; $8110^{cal},1$; $8121^{cal},4$.

Première expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},568$
Coton nitrique....	0,0023

Période préliminaire.

0 minute .	18°,720	3e minute.	18°,712
1.....	18,718	4.....	18,710
2.....	18,715		

Combustion.

5e minute.	20,300+	7e minute.	20,600+
6.....	20,580+	8.....	20,594+

Période postérieure.

9e minute.	20,580	12e minute.	20,540
10.....	20,564	13..... .	20,525
11.....	20,552		

$$\Delta t_0 = +0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,014.$$

$$\Delta t = +0,01 + 0,039 = +0,049.$$

$$\theta = 20°,594 - 18°,710 = 1°,884.$$

$$T = 1°,933, \qquad M = 2398,4.$$

Fer initial.....	$0^{gr},0140$
Fer non brûlé.....	0,0112
Fer brûlé.....	$0^{gr},0028$

AzO^6H formé $= 0^{gr},0535$.

	cal
Combustion du fer	4,5
» coton nitrique..	6,4
Formation de AzO^6H étendu...	12,1
$q_2 =$	23,0

$$q_1 = 4636^{cal},1$$
$$q_2 = 23^{cal},0$$
$$q = 4613^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... $8121^{cal},4$

Deuxième expérience.

Nitrile ..... $0^{gr},7082$
Coton nitrique..... $0^{gr},0012$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,520	3e minute.	18°,520
1.....	18,520	4.....	18,520
2.....	18,520		

Combustion.

5e minute.	20,300+	7e minute.	20,910+
6.....	20,860+		

Période postérieure.

8e minute.	20,900	11e minute.	20,870
9.....	20,892	12.....	20,880
10.....	20,880		

$$\Delta t_0 = 0,0 \qquad \Delta t_n = +0,010,$$
$$\Delta t = +0,022.$$
$$\theta = 20°,910 - 18°,520 = 2°,390.$$
$$T = 2°,412, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H \text{ formé} = 0^{gr},069.$$

	cal
Combustion du fer	22,4
» du coton nitrique..	3,3
Formation de AzO^6H étendu...	15,7
$q_2 =$	41,4

$$q_1 = 5785^{cal},0$$
$$q_2 = \quad 41^{cal},4$$
$$q = 5743^{cal},6$$

Pour 1^{gr}..... $8110^{cal},1$

Troisième expérience.

Nitrile ..... $0^{gr},6054$
Coton nitrique..... $0^{gr},0021$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,635	3e minute.	18°,635
1.....	18,635	4.....	18,635
2.....	18,635		

Combustion.

5e minute.	20,200+	7e minute.	20,720+
6.....	20,680+	8.....	20,715

Période postérieure.

9e minute.	20,705	12e minute.	20,675
10.....	20,695	13.....	20,665
11.....	20,685	14.....	20,655

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = +0,010,$$
$$\Delta t = +0,033.$$
$$\theta = 20^\circ,715 - 18^\circ,635 = 2^\circ,080.$$
$$T = 2^\circ,113, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H \text{ formé} = 0^{gr},059.$$

	cal
Combustion du fer	22,4
» du coton nitrique..	5,8
Formation de AzO^6H étendu...	13,4
	$q_2 = 41,6$

$$q_1 = 5067^{cal},7$$
$$q_2 = \quad 41^{cal},6$$
$$q = 5026^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... $8111^{cal},4$

Résumé.

	Poids de propionitrile.	Chaleur de combustion de 1gr.
	gr	cal
I.....	0,6054	8111,4
II.....	0,7082	8110,1
III.....	0,5680	8121,4
	Moyenne.....	$8114^{cal},3$

Soit pour la réaction

$$C^6H^5Az \text{ liquide} + O^{17} = 3C^2O^4 + 5HO + Az. \begin{cases} +446^{Cal},3, \text{ à volume constant ;} \\ +446^{Cal},7, \text{ à pression constante.} \end{cases}$$

On en déduit

$$C^6 \text{ (diamant)} + H^5 \text{ gaz} + Az \text{ gaz} = C^6H^5Az \text{ liquide....} \quad +8^{Cal},7$$

Transformation en propionate d'ammoniaque.

$$C^6H^5Az \text{ liq.} + 2H^2O^2 + \text{eau} = C^6H^6O^4, AzH^3 \text{ dissous.....} \quad +8^{Cal},8 \text{ environ.}$$

Nitrile formique, C^2HAz.

Rappelons, pour compléter ces résultats, le premier terme de la série, c'est-à-dire l'acide cyanhydrique, ou *nitrile formique* liquide (1).

M. Berthelot a trouvé :

Chaleur de combustion.....		$+152^{Cal},3$
Chaleur de formation (2).....		$+23^{Cal},5$
Transformation en sel ammoniacal	solide..	$+13^{Cal},3$
	dissous.	$+10^{Cal},4$

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 252.

(2) Rectifié d'après la nouvelle valeur du carbone diamant.

Benzonitrile, $C^{14}H^{5}Az$.

Point d'ébullition trouvé : 190°,7.

Dosage d'azote.

Benzonitrile = $0^{gr},3367$.

Azote = $31^{cc},8$, à 17° ; H = $0^{m},754$,

$f = 14^{mm},4$.

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100...	13,68	13,6

Combustion dans la bombe.

Première expérience.

Nitrile	$0^{gr},5061$
Coton nitrique..... ..	$0^{gr},0052$

Période préliminaire.

0 minute.	13°,005	3e minute.	13°,013
1.....	13,005	4.....	13,015
2.....	13,010		

Combustion (opérée à 4 minutes et demie).

$5\frac{1}{2}$ minute	14,320+	$7\frac{1}{2}$ minute	14,780+
$6\frac{1}{2}$.....	14,740+	$8\frac{1}{2}$.....	14,792+

Période postérieure.

$9\frac{1}{2}$ minute	14,785	$11\frac{1}{2}$ minute	14,775
$10\frac{1}{2}$.....	14,780	$12\frac{1}{2}$.....	14,768

$$\Delta t_0 = -0,0025, \qquad \Delta t_n = +0,006,$$

$$\Delta t = -0,01 + 0,025 = +0,015.$$

$$\theta = 14^{\circ},792 - 13,017 = 1^{\circ},775.$$

$$T = 1^{\circ},790, \qquad M = 2398,4.$$

$AzO^{6}H = 8^{cc},2$ KO au $\frac{1}{20}$ (1 équivalent = 20 litres).

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique.....	11,8
Formation de AzO^6H étendu	5,6
	$q_2 = 39^{cal},8$

$$q_1 = 4293^{cal},1$$
$$q_2 = 39,8$$
$$q = 4253^{cal},3$$

Pour 1^{gr}..... 8404^{cal}.

Deuxième expérience.

Nitrile	$0^{gr},7257$
Coton nitrique.....	$0^{gr},0038$

Période préliminaire.

0 minute.	14°,622	3e minute.	14°,622
1.....	14,622	4.....	14,622
2.....	14,622		

Combustion.

5e minute.	16,200+	7e minute.	17,140+
6.....	17,070+	8.....	17,152+

Période postérieure.

9e minute.	17,140	12e minute.	17,100
10.....	17,130	13.....	17,090
11.....	17,115	14.....	17,080

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = +0,012,$$
$$\Delta t = +0,038.$$
$$\theta = 17,152 - 14,622 = 2^\circ,530,$$
$$T = 2^\circ,568, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $17^{cc},7$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc..

	cal
Combustion du fer.....	22,4
Combustion du coton nitrique.....	10,6
Formation de AzO^6H étendu.....	12,8
	$q_2 = 45,8$

$$q_1 = 6159^{cal},1$$
$$q_2 = 45,8$$
$$q = 6113^{cal},3$$

Pour 1^{gr}..... 8424^{cal}.

Troisième expérience.

Nitrile	$0^{gr},6049$
Coton nitrique.....	0,0038

Période préliminaire.

0 minute.	$15^{\circ},040$	3e minute.	$15^{\circ},040$
1.....	15,040	4.....	15,040
2.....	15,040		

Combustion.

5e minute.	16,600+	7e minute.	17,140+
6.....	17,100+	8.....	17,140+

Période postérieure.

9e minute.	17,130	11e minute.	17,110
10.....	17,120	12.....	17,100

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = +0,010,$$
$$\Delta t = +0,0325.$$

$$\theta = 17^{\circ},140 - 15,040 = 2^{\circ},100,$$
$$T = 2^{\circ},1325, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut 15^{cc} KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

Combustion du fer.....	$22^{cal},4$
» du coton nitrique.....	10,6
Formation de AzO^6H étendu.....	10,7
	$q_2 = 43,7$

$$q_1 = 5114^{cal}$$
$$q_2 = 43,7$$
$$q = 5070^{cal},3$$

Pour 1^{gr}..... 8382^{cal}.

Résumé.

Poids du benzonitrile.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
$0^{gr},5061$	8404^{cal}
$0,7257$	8424
$0,6049$	8382
Moyenne	$8403^{cal},3$

Soit, pour la réaction,

$$C^{14}H^5Az \text{ liquide} + O^{33} = 7C^2O^4 + 5HO + Az. \quad \begin{cases} +865^{Cal},5, \text{ à volume constant ;} \\ +865^{Cal},9, \text{ à pression constante.} \end{cases}$$

On en déduit : Formation par les éléments

$$C^{14}(\text{diamant}) + H^5 + Az = C^{14}H^5Az \text{ liquide} \ldots \quad -33^{Cal},1$$

Transformation en benzoate d'ammoniaque

$$C^{14}H^5Az \text{ liquide} + 2H^2O^2 = C^{14}H^6O^4, AzH^3 \quad \begin{cases} \text{solide} \ldots\ldots\ldots & +20^{Cal},4 \\ \text{dissous} \ldots\ldots\ldots & +17^{Cal},7 \end{cases}$$

V. — Nitrile orthotoluique, $C^{16}H^7Az$.
$(CH^3-C^6H^4-CAz)$.

Ce corps bout à $203^\circ,5 - 204^\circ,5$, sous une pression de $0^m,762$.

Dosage d'azote.

Poids du nitrile ..... $0^{gr},3417$

Azote $36^{cc},0$, $H = 0^m,755$, $t = 19^\circ$, $f = 16^{mm},3$.

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	12,0	11,97

Combustion dans la bombe.

Première expérience.

Nitrile	$0^{gr},5660$
Coton nitrique	$0,0017$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,540	3e minute.	18°,540
1.....	18,540	4.....	18,540
2.....	18,540		

Combustion.

5e minute.	20,060+	7e minute.	20,608+
6.....	20,540+	8.....	20,605+

Période postérieure.

9e minute.	20,595	13e minute.	20,562
10.....	20,590	14.....	20,555
11.....	20,580	15.....	20,546
12.....	20,572	16.....	20,540

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = +\,0{,}009,$$

$$\Delta t = +\,0{,}029.$$

$$\theta = 20^\circ{,}605 - 18^\circ{,}540 = 2^\circ{,}065,$$

$$T = 2^\circ{,}094, \qquad M = 2398{,}4.$$

$$Az\,O^6\,H = 0^{gr}{,}0453.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	4,7
Formation de $Az\,O^6\,H$ étendu...	10,3
$q_2 =$	37,4

$$q_1 = 5022^{cal},3$$
$$q_2 = 37^{cal},4$$
$$q = 4984^{cal},9$$

Pour 1gr..... 8807cal,1

Deuxième expérience.

	gr
Nitrile.....	0,9016
Coton nitrique.....	0,0021

Période préliminaire.

0 minute.	18°,940	3e minute.	18°,940
1.....	18,940	4.....	18,940
2.....	18,940		

Combustion.

5e minute.	21°,100+	7e minute.	22°,201+
6.....	22,100+	8.....	22,200+

Période postérieure.

9e minute.	22,180	12e minute.	22,120
10..	22,160	13.....	22,100
11.....	22,140	14.....	22,080

$$\Delta t_0 = 0{,}0, \qquad \Delta t_n = +\,0{,}020,$$
$$\Delta t = +\,0{,}063.$$

$$\theta = 22^\circ{,}200 - 18^\circ{,}940 = 3^\circ{,}260.$$
$$T = 3^\circ{,}323, \qquad M = 2398{,}4.$$
$$AzO^6H = 0^{gr}{,}0586.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	5,8
Formation de AzO^6H étendu...	13,3
	$q_2 = 41{,}5$

$$q_1 = 7969^{cal}{,}8$$
$$q_2 = 41^{cal}{,}5$$
$$q = 7928^{cal}{,}3$$

Pour 1gr..... 8793cal,2

Troisième expérience

	gr
Nitrile.....	0,7874
Coton nitrique.....	0,0021

Période préliminaire.

0 minute.	18°,620	3e minute.	18°,620
1.....	18,620	4.....	18,620
2.....	18,620		

Combustion.

5e minute.	20,720+	7e minute.	21,498+
6.... ...	21,440+	8.....	21,487

Période postérieure.

9e minute.	21°,472	12e minute.	21°,437
10.....	21,460	13.....	21,420
11.....	21,452	14.....	21,408

$$\Delta t_0 = 0{,}0, \qquad \Delta t_n = +\,0{,}013,$$

$$\Delta t = +\,0{,}042.$$

$$\theta = 21^\circ{,}487 - 18^\circ{,}620 = 2^\circ{,}867.$$

$$T = 2^\circ{,}909, \qquad M = 2398{,}4.$$

$$AzO^6H = 0^{gr}{,}0554.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	5,8
Formation de AzO^6H étendu..	12,6
	$q_2 = 40{,}8$

$$q_1 = 6976^{cal}{,}9$$
$$q_2 = 40^{cal}{,}8$$
$$q = 6936^{cal}{,}1$$

Pour 1^{gr}..... $8809^{cal}{,}0$

Résumé.

Poids du nitrile orthotoluique.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
gr	cal
0,7874.....	8809
0,9016.....	8793,2
0,5660.....	8807,1
Moyenne....	$8803^{cal}{,}1$

soit pour la réaction :

$$\left.\begin{array}{l} C^{16}H^7Az \text{ liquide} + O^{39} \\ = 8C^2O^4 + 7HO + Az. \end{array}\right\} \begin{array}{l} +\,1030^{Cal}, \text{ à volume constant ;} \\ +\,1030^{Cal}{,}7, \text{ à pression constante.} \end{array}$$

On en déduit : Formation par les éléments

C^{16}(diamant) $+ H^7 + Az$
$= C^{16}H^7Az$ nitrile orthotoluique liquide..... $-\,34^{Cal}{,}8$

La transformation en sel ammoniacal ne peut être cal-

culée exactement, faute de données; mais elle doit fournir un nombre voisin du chiffre obtenu avec le benzonitrile.

IV. — Cyanure benzylique $C^{16}H^{7}Az$

(nitrile phénylacétique ou nitrile α toluique).

Point d'ébullition 231°-232°, sous une pression de $0^{m},755$.

Dosage d'azote.

Poids du nitrile..... $0^{gr},3312$

Azote $= 33^{cc},1$, $t = 20°$, $H = 0^{m},751$, $f = 17^{mm},4$.

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100..	11,96	11,97

Combustion dans la bombe.

Première expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},8412$
Coton nitrique.....	0,0030

Période préliminaire.

0 minute.	18°,500	3e minute.	18°,500
1.....	18,500	4.....	18,500
2.....	18,500		

Combustion.

5e minute.	20,300+	7e minute.	21,535+
6.....	21,400+	8.....	21,540+

Période postérieure.

9e minute.	21,524	12e minute.	21,480
10.....	21,506	13.....	21,470
11.....	21,495	14.....	21,460

$$\Delta t_0 = 0, \quad \Delta t_n = +0,015,$$

$$\Delta t = +0,046.$$

$$\theta = 21°,540 - 18°,500 = 3°,040.$$

$$T = 3°,086, \quad M = 2398,4.$$

$$AzO^{6}H = 0^{gr},0554.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	8,3
Formation de AzO^6H étendu...	12,6
q_2.....	43,3

$$q_1 = 7401^{cal},5$$
$$q_2 = 43^{cal},3$$
$$q = 7358^{cal},2$$

Pour 1^{gr}..... $8746^{cal},8$

Deuxième expérience.

Nitrile..... $0^{gr},7146$
Coton nitrique..... $0^{gr},0019$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,860	4e minute.	18°,850
1.....	18,857	5.....	18,845
2.....	18,855	7.....	18,840

Combustion.

8e minute.	20,500+	10e minute.	21,423+
9.....	21,330+	11.....	21,420+

Période postérieure.

12e minute.	21,408	16e minute.	21,355
13.....	21,395	17.....	21,340
14.....	21,380	18.....	21,328
15.....	21,370	19.....	21,315

$$\Delta t_0 = +0,003, \qquad \Delta t_n = +0,013,$$
$$\Delta t = +0,012 + 0,031,$$
$$\Delta t = +0,043.$$
$$\theta = 21°,420 - 18°,840 = 2°,580.$$
$$T = 2°,623, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H = 0^{gr},0573.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	5,3
Formation de Azo^6H étendu...	12
q_2.....	39,7

$$q_1 = 6291^{cal}$$
$$q_2 = 39^{cal},7$$
$$q = 6251^{cal},3$$

Pour 1^{gr}..... $8748^{cal},2$

Troisième expérience.

Nitrile..... $0^{gr},6153$
Coton nitrique..... $0^{gr},0025$

Période préliminaire.

0 minute.	19°,060	5e minute.	19°,055
1..	19,060	6.....	19,053
2.....	19,058	7.....	19,053
3.....	19,058	8.....	19,050
4.....	19,055		

Combustion.

9e minute.	20,700+	11e minute.	21,263+
10.....	21,200+	12.....	21,266+

Période postérieure.

13e minute.	21,254	16e minute.	21,218
14.....	21,240	17.....	21,200
15.....	21,236		

$$\Delta t_0 = +0,001, \qquad \Delta t_n = +0,013,$$
$$\Delta t = +0,043.$$
$$\theta = 21°,266 - 19°,050 = 2°,216.$$
$$T = 2°,259, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H = 0^{gr},0510.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	6,9
Formation de AzO^6H étendu...	11,6
q_2.....	$40^{cal},9$

$$q_1 = 5418^{cal}$$
$$q_2 = 40^{cal},9$$
$$q = 5377^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... $8738^{cal},8$

Résumé.

Poids du cyanure benzylique.	Chaleur de combustion de 1gr.
gr	cal
0,6153	8738,8
0,7146	8748,2
0,8412	8746,8
Moyenne	$8744^{cal},6$

Soit, pour la réaction :

$C^{16}H^7Az$ liquide $+ O^{19}$ $= 8C^2O^4 + 7HO + Az$. $\left\{ \begin{array}{l} + 1023^{Cal}, \text{ à volume constant ;} \\ + 1023^{Cal},8, \text{ à pression constante.} \end{array} \right.$

Formation par les éléments

C^{16}(diamant) $+ H^7 + Az$
$= C^{16}H^7Az$ cyanure benzylique liquide ..... $- 27^{Cal},9$.

Les deux isomères de même fonction fournissent, comme toujours, des nombres fort voisins : $- 34^{Cal},8$ et $- 27^{Cal},9$. Le cyanure benzylique paraît cependant répondre à une absorption de chaleur un peu moindre que le nitrile orthotoluique : ce qui est en relation avec son point d'ébullition plus élevé et sa constitution différente.

DEUXIÈME PARTIE.

NITRILES D'ACIDES BIBASIQUES.

VII. — Nitrile oxalique, C^4Az^2 (cyanogène).

Ce corps, à l'état gazeux, a donné, d'après M. Berthelot (1) :

Chaleur de combustion : $C^4Az^2 + O^8$
$= 2C^2O^4 + Az^2$ ..... $+ 262^{Cal},5$
Formation depuis les éléments : C^4(diamant) $+ Az^2$
$= C^4Az^2$ gaz ..... $- 73^{Cal},9$

(1) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 433, et t. XXIII, p. 252. On a pris la nouvelle valeur relative au diamant dans ces calculs.

Transformation en oxalate d'ammoniaque solide :

$$+ 68^{Cal},7;$$

En oxalate dissous :

$$+ 60^{Cal},8.$$

VIII. — Nitrile malonique, $C^6H^2Az^2$.

Ce corps est cristallisé : il nous a été donné comme pur par M. L. Henry. Point d'ébullition :

223° — 224°, sous une pression de $0^m,752$.

Combustion dans la bombe.

Première expérience.

Nitrile..... $0^{gr},8182$

Ce corps étant peu volatil et non hygrométrique, on n'a pas employé cette fois de coton nitrique pour le renfermer dans la capsule de platine.

Période préliminaire.

0 minute.	18°,201	3e minute.	18°,201
1.....	18,201	4.....	18,201
2.....	18,201		

Combustion.

5e minute.	19,780+	7e minute.	20,243+
6.....	20,195+	8.....	20,240+

Période postérieure.

9e minute.	20,230	12e minute.	20,212
10.....	20,225	13.....	20,205
11.....	20,220	14.....	20,200

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = + 0,0066,$$

$$\Delta t = + 0,022.$$

$$\theta = 20°,240 - 18°,201 = 2°,039.$$

$$T = 2°,061, \qquad M = 2398,4.$$

$$AzO^6H = 0^{gr},079.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
Formation de AzO^6H étendu...	17,9
q_2.....	40,3

$$q_1 = 4943^{cal},1$$
$$q_2 = 40^{cal},3$$
$$q = 4902^{cal},8$$

Pour 1^{gr}..... $5992^{cal},1$.

Deuxième expérience.

On a employé cette fois une couverture de coton nitrique, pour prévenir sûrement toute influence hygrométrique de l'air pendant les pesées.

Nitrile.....	$0^{gr},7708$
Coton nitrique.....	$0^{gr},0029$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,020	3e minute.	18°,020
1.....	18,020	4.....	18,020
2.....	18,020		

Combustion.

5e minute.	19,600+	7e minute.	19,940+
6.....	19,920+	8.....	19,938+

Période postérieure.

9e minute.	19,928	12e minute.	19,902
10.....	19,920	13.....	19,895
11.....	19,912	14.....	19,884

$$\Delta t_0 = 0, \qquad \Delta t_n = +0,009,$$
$$\Delta t = +0,030.$$
$$\theta = 19^\circ,938 - 18^\circ,020 = 1^\circ,918.$$
$$T = 1^\circ,948, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H = 0^{gr},0863.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	8
Formation de AzO^6H étendu..	19,6
q_2.....	50,0

$$q_1 = 4672^{cal},1$$
$$q_2 = 50^{cal}$$
$$q = 4622^{cal},1$$

Pour 1^{gr}..... $5996^{cal},4$

Troisième expérience.

Nitrile..... $0^{gr},9021$
Coton nitrique..... $0^{gr},0029$

Période préliminaire.

0 minute.	18°,660	3e minute.	18°,660
1.....	18,660	4.....	18,660
2.....	18,660		

Combustion.

5e minute.	20,300+	7e minute.	20,898+
6.....	20,850+	8.....	20,894+

Période postérieure.

9e minute.	20,880	12e minute.	20,840
10.....	20,865	13.....	20,830
11.....	20,855		

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = +0,0125.$$
$$\Delta t = +0,039.$$
$$\theta = 20°,894 + 18°,660 = 2°,234.$$
$$T = 2°,273, \qquad M = 2398,4.$$
$$AzO^6H = 0^{gr},0989.$$

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» du coton nitrique..	8
Formation de AzO^6H étendu...	22,5
q_2.....	52,9

$$q_1 = 5451^{cal},5$$
$$q_2 = \quad 52^{cal},9$$
$$q = 5398^{cal},6$$

Pour 1^{gr}..... $5984^{cal},2$

Résumé.

Poids du nitrile malonique.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
gr	cal
0,9021.....	5984,2
0,7708.....	5996,4
0,8182.....	5992,1
Moyenne.....	$5990^{cal},9$

Soit pour la réaction :

$C^6H^2Az^2$ solide $+ O^{14}$ $= 3C^2O^4 + H^2O^2 + Az^2$. { $+ 395,4$, à volume constant ; $+ 395,1$, à pression constante.

Formation depuis les éléments :

C^6(diamant) $+ H^2 + Az^2 = C^2H^2Az^2$ cristallisé..... $-43^{Cal},2$

Transformation en malonate d'ammoniaque cristallisé (1) : $+ 53^{cal},5$; dissous, $+ 51^{cal}$.

IX. — Nitrile succinique, $C^8H^4Az^2 = 80^{gr}$.

Ce corps nous a été donné comme pur par M. L. Henry. Il est solide. Il bout à 274°, sous une pression de $0^m,756$.

Combustion dans la bombe.

Première expérience.

Nitrile..... $0^{gr},7214$
Coton nitrique..... $0^{gr},0026$

(1) *Voir* Massol, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1060.

Période préliminaire.

0 minute.	15°,105	3e minute.	15°,105
1.....	15,105	4.....	15,105
2.....	15,105		

Combustion.

5e minute.	16,860 +	7e minute.	17,150 +
6.....	17,100 +	8.....	17,153 +

Période postérieure.

9e minute.	17,145	12e minute.	17,120
10.....	17,135	13.....	17,112
11.....	17,128		

$$\Delta t_0 = 0{,}0, \qquad \Delta t_n = +\,0{,}008,$$
$$\Delta t = +\,0{,}025.$$
$$\theta = 17^\circ{,}153 - 15^\circ{,}105 = 2^\circ{,}048.$$
$$T = 2^\circ{,}073, \qquad M = 2398{,}4.$$

AzO^6H équivaut à $26^{cc}{,}4$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer	22,4
» coton nitrique..	7,2
Formation de AzO^6H étendu...	18,5
$q_2 =$	48,1

$$q_1 = 4971^{cal},6$$
$$q_2 = 48^{cal},1$$
$$q = 4923^{cal},5$$

Pour 1^{gr}..... $6824^{cal},8$.

Deuxième expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},6039$
Coton nitrique.....	$0^{gr},0025$

Période préliminaire.

0 minute.	14°,980	3e minute.	14°,980
1.....	14,980	4.....	14,980
2.....	14,980		

Combustion.

5e minute.	16°,400 +	7e minute.	16°,700 +
6.....	16,680 +	8.....	16,698 +

Période postérieure.

9e minute.	16,690	12e minute.	16,680
10.....	16,685	13.....	16,668
11.....	16,680	14.....	16,662

$$\Delta t_0 = 0,0, \qquad \Delta t_n = +0,006,$$

$$\Delta t = +0,02.$$

$$\theta = 16,698 - 14,980 = 1^\circ,718.$$

$$T = 1^\circ,738, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à 24^{cc}, KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer	22,4
» coton nitrique..	7
Formation de AzO^6H étendu...	17,1
$q_2 =$	46,5

$$q_1 = 4168^{cal},4$$
$$q_2 = 46^{cal},5$$
$$q = 4121^{cal},9$$

Pour 1^{gr}..... $6825^{cal},5$.

Troisième expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},8798$
Coton nitrique.....	$0^{gr},0034$

Période préliminaire.

0 minute.	14°,580	3e minute.	14°,580
1.....	14,580	4.....	14,580
2.....	14,580		

Combustion.

5e minute.	16,600 +	7e minute.	17,075 +
6.....	17,030 +	8.....	17,074 +

Période postérieure.

9e minute.	17°,060	13e minute.	17°,018
10.....	17,050	14.....	17,008
11.....	17,040	15.....	17,000
12.....	17,027		

$$\Delta t_0 = 0,0; \qquad \Delta t_n = +0,0103,$$
$$\Delta t = +0,031.$$
$$\theta = 17,074 - 14,580 = 20^\circ,494.$$
$$T = 2^\circ,525, \qquad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $28^{cc},1$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer	22,4
» coton nitrique..	9,5
Formation de AzO^6H étendu...	20,2
$q_2 =$	52,1

$$q_1 = 6056^{cal}$$
$$q_2 = 52^{cal},1$$
$$q = 6003^{cal},9$$

Pour 1^{gr}..... $6824^{cal},1$.

Résumé.

Poids du nitrile succinique.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
gr	cal
0,7214	6824,8
0,6039	6825,5
0,8798	6824,1
Moyenne.....	$6824^{cal},8$

Soit pour la réaction :

$C^8H^4Az^2$ solide $+ O^{20}$
$= 4C^2O^4 + 2H^2O^2 + Az^2.$ $+ 545^{Cal},0$ à vol. const. et à pr. const.

Formation depuis les éléments :

C^8 (diamant) $+ H^4 + Az^2 = C^8H^4Az^2$ cristallisé ..... $- 32^{Cal},0$

Transformation en succinate d'ammoniaque solide [1] : $+ 49^{Cal},2$; dissous, $+ 42^{Cal},7$.

X. — Nitrile glutarique, $C^{10}H^{6}Az^{2}$.

Donné par M. L. Henry.

Ce corps bout à 281°, sous la pression de $0^{m},761$. Il est liquide.

Première expérience.

Nitrile.....	$0^{gr},6688$
Coton nitrique.....	$0^{gr},0027$

Période préliminaire.

0 minute..	14°,798	2e minute.	14°,792
1.....	14,795	3.....	14,790

On commence à 3 minutes $\frac{1}{2}$.

Combustion.

$4\frac{1}{2}$ minute.	16,500 +	$6\frac{1}{2}$ minute	16,838 +
$5\frac{1}{2}$.....	16,800 +	$7\frac{1}{2}$.....	16,840 +

Période postérieure.

$8\frac{1}{2}$ minute.	16,822	$11\frac{1}{2}$ minute	16,790
$9\frac{1}{2}$.....	16,815	$12\frac{1}{2}$.....	16,778
$10\frac{1}{2}$.....	16,800		

$$\Delta t_0 = + 0,0025, \qquad \Delta t_n = + 0,0125,$$

$$\Delta t = + 0,01 + 0,031 = + 0,041.$$

$$\theta = 16°,840 - 14°,790 = 2°,051.$$

$$T = 2°,051, \qquad M = 2397,4.$$

$AzO^{6}H$ équivaut à $16^{cc},1$ KO au $\frac{1}{20}$, etc.

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» coton nitrique..	7,5
Formation de $AzO^{6}H$ étendu...	11,4
	$q_2 = 41,3$

---

[1] CHROUTSCHOFF, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 579.

$$q_1 = 5015^{cal},3$$
$$q_2 = \quad 41^{cal},3$$
$$q = 4974^{cal}$$

Pour 1^{gr}..... $7437^{cal},2$.

Deuxième expérience.

Nitrile..... $0^{gr},7684$
Coton nitrique..... $0^{gr},0030$

Période préliminaire.

0 minute.	14°,710	3e minute.	14°,702
1.....	14,710	4.....	14,700
2.....	14,705		

Combustion.

5e minute.	16,600 +	7e minute.	17,060 +
6.....	17,020 +	8.....	17,055 +

Période postérieure.

9e minute.	17,040	12e minute.	16,998
10.....	17,025	13.....	16,980
11.....	17,010		

$$\Delta t_0 = +0,0025, \quad \Delta t_n = +0,015,$$
$$\Delta t = +0,01 + 0,0418 = +0,0518.$$
$$\theta = 17,055 - 14^\circ,700 = 2^\circ,355.$$
$$T = 2^\circ,4068, \quad M = 2398,4.$$

$AzO^6H = 29^{cc},6$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer	22,4
» coton nitrique..	8,3
Formation de AzO^6H étendu...	21,3
	$q_2 = 52,0$

$$q_1 = 5771^{cal},5$$
$$q_2 = \quad 52^{cal},0$$
$$q = 5719^{cal},5$$

Pour 1^{gr}..... $7443^{cal},3$.

Troisième expérience.

Nitrile..... $0^{gr},5717$
Coton nitrique..... $0^{gr},0021$

Période préliminaire.

0 minute.	14°,830	3e minute.	14°,823
1.....	14,825	4.....	14,820
2.....	14,825		

Combustion.

5e minute.	16,380 +	7e minute.	16,580 +
6.....	16,550 +	8.....	16,575 +

Période postérieure.

9e minute.	16,565	12e minute.	16,535
10.....	16,560	13.....	16,525
11.....	16,545		

$$\Delta t_0 = +0,0025, \quad \Delta t_n = +0,010,$$

$$\Delta t = +0,01 + 0,026 = +0,036.$$

$$\theta = 16,575 - 14,820 = 1°,755.$$

$$T = 1°,791, \quad M = 2398,4.$$

AzO^6H équivaut à $14^{cc},8$ KO au $\frac{1}{20}$ d'équiv., etc.

	cal
Combustion du fer.....	22,4
» coton nitrique..	5,6
Formation de AzO^6H étendu...	10,7
$q_2 =$	38,7

$$q_1 = 4295^{cal},2$$
$$q_2 = 38^{cal},7$$
$$q = 4256^{cal},5$$

Pour 1^{gr}..... $7445^{cal},6$.

Résumé.

Poids du nitrile glutarique.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
gr	cal
0,6688.....	7437,2
0,7684.....	7443,3
0,5717.....	7445,6
Moyenne.....	$7442^{cal},0$

Soit pour la réaction :

$$C^{10}H^6Az^2 \text{ liquide} + O^{26} = 5C^2O^4 + 6HO + Az^2$$
$$+ 699^{Cal},55 \text{ à volume constant.}$$
$$+ 699^{Cal},8 \text{ à pression constante.}$$

Formation depuis les éléments :

$$C^{10}(\text{diamant}) + H^6 + Az^2 = C^{10}H^6Az^2 \text{ liquide} \ldots\ldots \quad -22^{Cal},8.$$

Les Tableaux suivants résument quelques-unes des conséquences qui résultent des nombres précédents.

Nous nous bornerons à envisager les chaleurs de combustion des termes homologues, l'isomérie, la formation par les éléments, enfin la transformation en sels ammoniacaux par hydratation.

Chaleurs de combustion des homologues.

Les corps homologues diffèrent par un nombre voisin de 155^{Cal}, conformément à la relation générale établie par l'un de nous en 1865 ; mais le premier terme offre, comme il arrive souvent, un excès dans sa chaleur de combustion. Ce sont donc les mêmes relations pour les nitriles que pour les autres fonctions. Voici les nombres :

Nitrile formique liquide.....	+ 152,3	Cal 138,3
» acétique liquide.....	+ 291,6	155,1
» propionique liquide...	+ 446,7	
» benzoïque liquide.....	865,9	157,9
Cyanure de benzyle liquide...	1023,8	
Nitrile oxalique gazeux.....	+ 262,5	132,6
» malonique cristallisé ..	+ 395,1	151,0
» succinique cristallisé ..	+ 546,1	153,7
» glutarique liquide.....	+ 699,8	

Isomérie.

La transformation du cyanure de benzyle en nitrile orthotoluique dégagerait :

$$(-34^{Cal},8) - (-27^{Cal},9) = +6^{Cal},9.$$

Chaleur de formation par les éléments (1).

Nitriles monobasiques (liquides).

Nitrile formique	—23,5
» acétique	+ 0,5
» propionique	+ 8,7
» benzoïque	—33,1
» orthotoluique	—27,9
Cyanure benzylique	—34,8

Nitriles bibasiques.

Nitrile oxalique gazeux	—73,9
» malonique cristallin	—43,2
» succinique cristallin	—32,0
» glutarique liquide	—22,8

Ces chaleurs de formation sont pour la plupart négatives, comme il arrive pour un grand nombre de composés azotés : ce qui explique l'excès d'énergie inhérent à la plupart de ces composés. Cette circonstance résulte surtout de leur formation par élimination d'eau, avec un dégagement de chaleur fort inférieur à celui qui résulterait de la formation directe de l'eau par ses éléments. En d'autres termes, l'excès d'énergie de cet ordre de composés azotés tire surtout son origine d'un résidu de l'énergie qui aurait dû être dépensée lors de la formation de l'eau. De là, en sens inverse, la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation.

Si l'on compare les homologues, on voit que la chaleur de formation augmente en moyenne de 8 à 10 unités environ, lorsqu'on passe d'un terme à son homologue supérieur : pour le premier terme seulement la différence est à peu près triple.

---

(1) On a supposé le carbone à l'état de diamant et l'on a adopté pour sa combustion la nouvelle valeur : $+ 94^{Cal},3$.

Transformation en sels ammoniacaux.

Nitriles monobasiques.

	En sel	
	solide.	dissous.
Nitrile formique.....	+13,3	+10,4
» acétique.....	+12,5	+12,7
» propionique.....	»	+ 9,0 env.
» benzoïque.....	+20,4	+17,7

Nitriles bibasiques.

Nitrile oxalique.....	+68,7	+60,7
» malonique.....	+53,5	+51
» succinique.....	+49,2	+42,7

Ainsi, toutes ces hydratations donnent lieu à des dégagements de chaleur considérables; ils sont même de beaucoup les plus forts pour les nitriles des acides bibasiques. C'est là une conséquence fort intéressante au point de vue de la chaleur animale. En effet, des corps de l'ordre des nitriles prennent naissance dans la plupart des transformations des principes albuminoïdes. Or, les résultats que nous venons d'exposer montrent que les nombres dus à l'hydratation d'un nitrile sont fort grands et peuvent s'élever, dans certains cas, au delà du tiers de la chaleur de combustion du carbone contenu dans le composé organique.

SUR LA COMPOSITION DE L'EAU THERMALE DE LA SOURCE « HAMMAM-ES-SALAHIN (OASIS DE BISKRA, ALGÉRIE) »;

PAR M. J.-A. MULLER.

La source Hammam-es-Salahin sort, à la température d'environ 45°, d'un bassin ayant à peu près 6^{m} de diamètre, au fond duquel on remarque un bouillonnement

gazeux assez intense (1). Le débit de la source est d'environ 45^{lit} par seconde. L'eau en répand une odeur sulfhydrique.

Une analyse de cette eau thermale est rapportée dans l'ouvrage de M. Ville (2) ; cette analyse, faite à Alger en mars 1861, est assez sommaire; aussi ai-je jugé utile d'en faire une plus complète, car Biskra est appelé à devenir une station hivernale de l'Algérie.

Les échantillons de l'eau analysée ont été prélevés, avec beaucoup de soins et sur mes indications, par M. Colombo, ancien instituteur, chargé du service météorologique de Biskra. L'eau a été puisée, en septembre 1888, au bouillonnement de la source, à $0^{m},20$ de profondeur; sa température a été trouvée égale à $45^{\circ},6$, celle de l'air, à l'ombre, étant 30°.

Voici quelques détails sur les méthodes suivies dans cette analyse d'eau.

J'ai d'abord dosé les acides et les bases en suivant les méthodes classiques; j'ai aussi déterminé les chlorures alcalino-terreux solubles dans l'alcool fort; je n'ai trouvé ainsi que des traces de chlorure de calcium, alors que la majeure partie du magnésium se trouvait à l'état de chlorure. En supposant la totalité de l'acide carbonique combinée à la chaux, le brome combiné au sodium et le lithium au chlore, j'établissais ainsi, d'après les données de l'analyse, la répartition des sels fixes contenus dans l'eau analysée.

Afin de contrôler les résultats obtenus, j'ai composé des mélanges artificiels, de 250^{cc} chacun, que j'ai carbonatés et sur lesquels j'ai fait différents essais. L'un des mélanges, renfermant, outre les sels trouvés dans l'eau, encore $0^{gr},010$

---

(1) D'après M. Ville (*Voyage d'exploration dans les bassins du Hodna et du Sahara;* Paris, 1868), l'eau sort du terrain pliocène.

(2) *Loc. cit,* Tableau n° 8, analyse n° 1.

de chlorure de calcium et $0^{gr},132$ de sulfate de magnésium secs, a été évaporé presque à sec au bain-marie et le résidu fut repris par l'alcool fort : la solution alcoolique ne renfermait pas de calcium et la partie insoluble dans l'alcool ne contenait que $0^{gr},015$ de sulfate de magnésium. Deux autres mélanges, dont l'un renfermait $0^{gr},009$ et l'autre $0^{gr},019$ de magnésie, ont été soumis, après carbonatation, à une ébullition d'une heure, pendant laquelle on remplaçait de temps en temps l'eau évaporée : le précipité formé pendant cette ébullition ne renfermait pas trace de magnésium, ni dans l'un, ni dans l'autre cas ; mais la magnésie ajoutée avait fourni une quantité équivalente de chaux.

Les expériences précédentes montrent que ni le chlorure de calcium, ni le carbonate de magnésium ne sont compatibles avec les autres sels dissous dans l'eau analysée, dans les proportions où ces sels s'y trouvent.

L'acide carbonique libre et des bicarbonates a été dosé en évaporant fortement un volume déterminé d'eau et en recevant les gaz dégagés, après condensation de la vapeur d'eau, dans une solution de baryte : une expérience de contrôle, faite avec un mélange renfermant du carbonate de chaux et du chlorure de magnésium, a permis de déterminer la petite quantité d'acide carbonique dégagé en trop, par suite de la faible dissociation du chlorure de magnésium.

Sur les gaz dégagés par ébullition de l'eau, on a déterminé, après absorption de l'acide corbonique par la soude, le volume absorbable par le pyrogallate de potasse.

L'acide azoteux a été dosé par la méthode colorimétrique de Trommsdorff et l'ammoniaque à l'aide du réactif de Nessler.

Telle qu'elle m'est arrivée de Biskra, dans des bouteilles parfaitement cachetées, l'eau de Hammam-es-Salahin ne renfermait, au moment de son analyse, pas traces d'hydrogène sulfuré, de sulfures, de sulfites ou d'hyposulfites. A

l'exception de traces d'alumine ou de phosphates terreux, cette eau ne renfermait aucun élément précipitant par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, même après plusieurs jours. Bouillie avec un excès de permanganate de potasse, en liqueur alcaline, cette eau a absorbé, par litre, $0^{gr},0018$ d'oxygène actif.

A la source même, l'eau de Hammam-es-Salahin répand une odeur d'hydrogène sulfuré. Il faut, sans doute, attribuer ce gaz à la présence de faibles quantités de sulfures, dus probablement à la réduction des sulfates par certaines matières organiques (dont la nature m'est inconnue), pendant le séjour de l'eau dans le bassin.

Voici maintenant la composition, par litre, de l'eau dont il s'agit, à la température de 18° :

Densité à 18°,4 = 1,0057.

Principes fixes.

	gr
Sulfate de potassium	0,2219
Sulfate de sodium	1,0161
Chlorure de sodium	6,2046
Bromure de sodium	0,0067
Chlorure de lithium	0,0362
Sulfate de calcium	0,7743
Carbonate de calcium	0,3362
Sulfate de magnésium	0,0220
Chlorure de magnésium	0,2255
Silice soluble	0,0235
Somme des principes fixes	8,8670
Résidu à 170° (trouvé)	8,9250

Principes volatils.

	gr
Ammoniaque	0,0065
Acide nitreux	0,0006
Acide nitrique	Pet. quant.
Acide carbonique libre et des bicarbonates	0,1339
Oxygène libre	$0^{cc},75$
Gaz non absorbables par le pyrogallol	$15^{cc},75$

Les dosages des radicaux acides et métalliques des sels fixes m'ont, du reste, donné les nombres suivants :

	gr
Radical sulfurique (SO^4).....	1,3736
Radical carbonique (CO^3).....	0,2017
Chlore.....	3,9596
Brome.....	0,0052
Potassium.....	0,0995
Sodium.....	2,7769
Lithium.....	0,0059
Calcium.....	0,3623
Magnésium.....	0,0616

L'eau analysée renfermait, en outre, un dépôt pesant environ $0^{gr},103$ par litre et contenant principalement de la silice, des sels de chaux insolubles et une petite quantité de matières organiques.

L'analyse de l'eau de Hammam-es-Salahin, faite en 1861 et rapportée dans l'ouvrage de M. Ville (1), porte $9^{gr},2343$ pour la totalité des sels fixes par kilogramme d'eau; or je n'en trouve que $8^{gr},8167$ pour le même poids d'eau : cette eau aurait donc perdu près de $\frac{1}{2}$ gramme de principes fixes, par kilogramme, en vingt-sept ans.

(1) *Loc. cit.*, p. 206.

RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS AZOTÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. P. PETIT.

INTRODUCTION.

J'ai entrepris l'étude de la chaleur de formation des amines de la série aromatique et des composés azoïques liés intimement aux amines par leur génération et leurs métamorphoses. Cette étude embrasse en même temps l'examen des nombreux isomères qui se présentent parmi les amines, et des transpositions moléculaires que l'on observe dans les composés hydrazoïques. On peut en déduire une mesure du travail des forces mises en jeu, et essayer de découvrir une relation entre la grandeur de ce travail et la production prédominante d'un composé déterminé aux dépens de ses isomères; or ce travail est, comme on le sait, mesuré par les quantités de chaleur, qui seules peuvent actuellement nous renseigner sur l'effort développé dans les actions chimiques.

Les chaleurs de formation et de métamorphose des composés organiques peuvent être mesurées soit directement, soit par la détermination de la chaleur de combustion, ainsi que M. Berthelot l'a établi il y a vingt-cinq ans. Ce procédé indirect a acquis une extrême précision et est devenu d'une application très simple par l'emploi de la bombe calorimétrique.

Dans la première Partie de ce travail, je donnerai les chaleurs de combustion et de formation d'un certain nombre de composés; j'en déduirai les relations thermiques qui caractérisent leur génération et leurs principales transformations.

Voici la liste des composés dont j'ai déterminé la chaleur de combustion :

Aniline	$C^{12}H^{7}Az$		$\mathrm{C}^{6}H^{5}-AzH^{2}$
Toluidine (ortho).....	$C^{14}H^{9}Az$		$\mathrm{C}H^{3}_{(1)}-\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(2)}$
Toluidine (méta).....	$C^{14}H^{9}Az$		$\mathrm{C}H^{3}_{(1)}-\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(3)}$
Toluidine (para)	$C^{14}H^{9}Az$		$\mathrm{C}H^{3}-\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)}$
Méthylaniline (mono)..	$C^{14}H^{9}Az$		$\mathrm{C}^{6}H^{5}-AzH(\mathrm{C}H^{3})$
Benzylamine (mono)...	$C^{14}H^{9}Az$		$\mathrm{C}^{6}H^{5}-\mathrm{C}H^{2}-AzH^{2}$
Azoxybenzol.....	$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}$		$\mathrm{C}^{6}H^{5}-Az-Az-\mathrm{C}^{6}H^{5}$ (O)
Azobenzol	$C^{24}H^{10}Az^{2}$		$\mathrm{C}^{6}H^{5}-Az=Az-\mathrm{C}^{6}H^{5}$
Hydrazobenzol.....	$C^{24}H^{12}Az^{2}$		$AzH-\mathrm{C}^{6}H^{5}$ / $AzH-\mathrm{C}^{6}H^{5}$
Phénylhydrazine	$C^{12}H^{8}Az^{2}$		$AzH-C^{6}H^{5}$ / AzH^{2}
Benzidine	$C^{24}H^{12}Az^{2}$	(1)	$\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)}$ / $\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)}$
Diphényline.....	$C^{24}H^{12}Az^{2}$	(1)	$\mathrm{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(2)}$ / $C^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)}$

Dans une deuxième Partie, je détermine directement la chaleur dégagée par la transformation de la nitrobenzine en aniline, et de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol en hydrazobenzol, sous l'influence d'une dissolution de protochlorure de chrome ; les nombres ainsi obtenus par voie directe servent de contrôle aux valeurs tirées des chaleurs de combustion.

Ce Travail a été effectué au Collège de France, dans le aboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de témoigner ici à ce maître illustre l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEURS DE COMBUSTION.

La détermination des chaleurs de combustion a été effectuée à l'aide de la bombe calorimétrique; l'emploi de cet appareil, imaginé par M. Berthelot, permet d'atteindre une grande précision et s'applique à tous les corps, quel que soit leur état physique. Le principe de la méthode consiste, comme on le sait, à brûler un poids connu de la substance dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères et à mesurer la chaleur dégagée par cette combustion, effectuée à volume constant.

On déduit de l'expérience même la chaleur de combustion Q' de 1 équivalent de matière à volume constant. Pour passer à la chaleur de combustion sous pression constante, et à la même température voisine de 15°, Q, on emploie la formule [1]

$$Q = Q' + 0,5424(n - n'),$$

n désignant le nombre de molécules gazeuses comprises dans le système initial (matière et oxygène théoriquement nécessaire à la combustion complète), n' étant le nombre de molécules d'acide carbonique et d'azote produites par la combustion.

Dans le cas où les substances à étudier sont solides, on leur donne, par la compression dans un moule d'acier, la forme de pastilles.

Pour les liquides, M. Berthelot avait indiqué l'emploi d'ampoules, elles-mêmes combustibles, et d'une matière telle que la correction à apporter de ce chef fût aussi petite que possible. J'ai expérimenté diverses substances que

---

[1] BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

je supposais devoir remplir ces conditions, entre autres le caoutchouc et la gélatine. Le caoutchouc, aussi mince qu'il a été possible de l'obtenir, aurait nécessité une correction d'environ $\frac{1}{4}$. $0^{gr},14$, dans les conditions les plus favorables, donnaient un dégagement de chaleur de plus de 1^{Cal} (kilogr. – degré).

Quant à la gélatine, je n'ai pu me procurer que des capsules de dimensions et de poids trop considérables. J'ai alors eu l'idée de m'adresser au collodion, matière résistant suffisamment aux agents chimiques, et qui pouvait, au besoin, servir d'amorce aux liquides difficilement inflammables. J'ai réussi à confectionner moi-même des ampoules en collodion, munies d'un étranglement que l'on ferme, une fois le liquide introduit, à l'aide d'un fil de platine. On n'a pas à craindre ainsi les pertes par évaporation ni l'altération par l'air; de plus, le corps à brûler n'est en contact avec l'oxygène comprimé qu'au moment de la combustion. C'est un avantage considérable pour les matières aisément oxydables.

Les ampoules ont un poids moyen de $0^{gr},015$ et leur combustion nécessite une correction d'environ $\frac{1}{200}$. J'ai déterminé la chaleur de combustion de ces enveloppes. En brûlant dans la bombe un certain nombre d'ampoules, j'ai trouvé en moyenne $2^{Cal},272$ pour 1^{gr} de matière.

Après la combustion, on titre l'acide nitrique formé avec une solution alcaline faible (1 équiv. = 20^{lit}); la quantité d'acide est indépendante de la matière brûlée, elle reste la même que la substance soit azotée ou non : elle dépend seulement de la façon dont le remplissage a été effectué et de la plus ou moins grande masse d'air laissée dans l'appareil et dans les tubes qui amènent l'oxygène. Le poids d'acide nitrique n'a jamais dépassé $\frac{1}{2000}$ d'équivalent, soit $0^{gr},031$; la correction thermique n'a, par suite, jamais été supérieure à $0^{Cal},007$, soit $\frac{1}{700}$. On sait en effet,

d'après les mesures de M. Berthelot, que

$$Az + O^5 + HO = AzO^5, HO \text{ dissous} : + 14^{Cal},3.$$

Je passe maintenant au détail des expériences.

CHAPITRE I.

ANILINE ET BASES HOMOLOGUES.

Aniline : $C^{12}H^7Az$; $C^6H^5 - AzH^2$.

L'aniline a été rectifiée jusqu'à ce qu'elle passât incolore à la distillation, dans l'intervalle d'un demi-degré.

On a vérifié, à l'aide des procédés si sensibles de M. Rosenstiehl, qu'elle ne contenait pas d'orthotoluidine. Enfin, on l'a analysée.

La combustion dans la bombe calorimétrique a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,6157	+ 8,786
0,5696	+ 8,792
0,6213	+ 8,803
Moyenne.....	+ 8,794

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... $+ 817^{Cal},8$

Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... $+ 818^{Cal},5$

On en déduit

$$C^{12} \text{diam.} + H^7 \text{gaz} + Az = C^{12}H^7Az \text{ liq.} - 13^{Cal}.$$

La chaleur de combustion de l'aniline a été déterminée

antérieurement à ces expériences par M. Thomsen ([1]) et par M. Ramsay ([2]).

M. Thomsen a opéré avec son brûleur universel, la matière étant supposée à l'état de vapeur et à 18°; il a obtenu le nombre $838^{Cal},5$ à volume constant. Pour que cette valeur concorde avec celle que je présente, $817^{Cal},8$, il faut admettre que la chaleur de volatilisation de l'aniline est voisine de 20^{Cal} par équivalent. Ce nombre semble tout d'abord exagéré; en effet, la chaleur de volatilisation des composés organiques étudiés jusqu'ici est voisine de 8^{Cal} en moyenne. Les seuls corps qui aient une chaleur de vaporisation plus considérable, et se rapprochant de 20^{Cal}, sont l'hydrate et l'alcoolate de chloral.

D'ailleurs, l'appareil de M. Thomsen présente des causes d'erreurs beaucoup plus nombreuses que la bombe calorimétrique. Les corrections à faire avec la méthode de M. Thomsen s'élèvent, de son propre aveu, à $\frac{1}{100}$, tandis que dans la méthode indiquée elles n'atteignent pas $\frac{1}{400}$. Enfin, j'ai trouvé pour la chaleur de formation de l'aniline, en réduisant directement la nitrobenzine, un nombre s'écartant très peu de celui que je déduis de la chaleur de combustion.

Ces diverses considérations me font donner la préférence au nombre que j'ai fourni plus haut. Toutefois, pour rendre entièrement comparable la valeur trouvée par M. Thomsen, et pour évaluer l'écart entre nos deux résultats, j'ai déterminé la chaleur de volatilisation de l'aniline à l'aide de l'appareil si commode imaginé par M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. I, p. 288).

Il m'a fallu préalablement mesurer la chaleur spécifique de l'aniline, ce que j'ai fait au moyen d'un petit flacon de

---

([1]) *Thermoch. Untersuchungen*, IV. Band.

([2]) RAMSAY, *Chem. Society*, [35], p. 696.

platine, par la méthode de M. Berthelot. J'ai trouvé en moyenne, comme chaleur spécifique de l'aniline entre 12° et 150°,

$$c = 0,464.$$

J'ai déduit de là la chaleur de volatilisation de l'aniline; trois expériences m'ont donné, pour 1^{gr}, les nombres

$$94^{Cal},3, \qquad 92^{Cal},2, \qquad 93^{Cal},2,$$

soit, en moyenne, $93^{Cal},3$ et, pour $1^{éq}$, $8^{Cal},6$.

En tenant compte de cette valeur, on trouve que la chaleur de combustion de l'aniline, à l'état de vapeur et à volume constant, est de $826^{Cal},4$. Ce nombre diffère de celui de M. Thomsen par $12^{Cal},1$, soit 1,5 pour 100 environ en moins.

M. Ramsay a également déterminé la chaleur de combustion de l'aniline; il a employé un procédé fort compliqué, nécessitant une multitude de corrections, la plupart tout à fait aléatoires. Je ne citerai que pour mémoire le nombre singulier qu'il a déduit de ses expériences, comme chaleur de formation à partir des éléments, $+ 254^{Cal}$.

Nous avons vu que l'aniline était formée, à partir des éléments, avec absorption de chaleur. Nous trouverons, au contraire, un phénomène thermique positif en partant du phénol et de l'ammoniaque et arrivant à l'aniline, avec élimination d'eau,

$$C^{12}H^6O^2 \text{ sol.} + AzH^3 \text{ gaz} = C^{12}H^7Az \text{ liq.} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 9^{Cal},9.$$

Si l'on prend le phénol liquide et l'aniline gazeuse, le dégagement de chaleur se réduit

$$C^{12}H^6O^2 \text{ liq.} + AzH^3 \text{ gaz} = C^{12}H^7Az \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 3^{Cal},6,$$

nombre tout à fait comparable à celui qui correspond à la formation de l'éthylamine dans des conditions analogues.

On trouve en effet

$$C^4H^6O^2 \text{ liq.} + AzH^3 \text{ gaz} = C^4H^7Az \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 5^{Cal},5.$$

Ceci établit une analogie entre le phénol ordinaire et les alcools primaires, puisque la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau dans leurs molécules donne lieu à un même dégagement de chaleur.

Toluidines : $C^{14}H^9Az$.

1° *Modification para* $CH^3_{(1)} - C^6H^4 - AzH^2_{(4)}$. — La paratoluidine solide a été purifiée par des cristallisations à l'alcool, distillée, puis recristallisée une dernière fois; elle a été analysée.

La combustion dans la bombe s'effectue sans difficultés et donne les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,6286	+ 8,963
0,4953	+ 8,951
0,7862	+ 8,942
Moyenne	+ 8,952

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant	$+ 957^{Cal},86$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante	$+ 958^{Cal},8$

Par suite, la chaleur de formation sera donnée par l'équation

$$C^{14} \text{ diam.} + H^9 \text{ gaz} + Az \text{ gaz} = C^{14}H^9Az \text{ solide} : + 9^{Cal},7.$$

La chaleur de fusion a été déterminée par M. Pettersen; d'après ses mesures, elle est de $3^{Cal},88$; par consé-

quent, la chaleur de formation de la base supposée liquide serait, à partir des éléments, de $+ 5^{Cal},82$.

2° *Modification ortho* $CH^3_{(1)} - C^6H^4 - AzH^2_{(2)}$. — Cette substance avait été préparée autrefois par M. Rosenstiehl. Je l'ai seulement rectifiée pour éliminer les matières résineuses qui brunissaient le liquide. On a ainsi obtenu une matière incolore, passant à point fixe à la distillation. L'analyse a constaté la pureté du produit.

La combustion donne les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,4135	+ 9,013
0,5614	+ 9,018
0,4554	+ 8,990
Moyenne	+ 9,007

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant ..... $+ 963^{Cal},75$

Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante ..... $+ 964^{Cal},7$

Chaleur de formation depuis les éléments :

C^{14} diam. + H^9 gaz + Az gaz = $C^{14}H^9Az$ liquide : $+ 3^{Cal},8$.

3° *Modification méta* $CH^3_{(1)} - C^6H^4 - AzH^2_{(3)}$. — Cette base a été préparée par la méthode de Widman [1], en partant du dérivé métanitré de l'aldéhyde benzylique. Le PCl^5 transforme ce produit en chlorure de benzylidène nitré, que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool et que l'on réduit en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique en grand excès. Cette réduction, qui ne peut s'effectuer que sur de petites quantités de matière à la fois, exige une grande attention, car la moindre élévation de température amène la destruction de la base que l'on veut préparer.

---

[1] Widman, *Ber. deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 676.

La base que l'on obtient souillée par de l'eau est séchée sur de la potasse récemment fondue, puis redistillée. Elle passe incolore à 197° (corrigé). L'analyse a fourni les résultats suivants en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C	78,4	78,5
H	8,6	8,4
Az	13,3	13,08

Dans la bombe, trois expériences ont donné :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,7264	+ 9,012
0,4827	+ 9,023
0,5672	+ 9,015
Moyenne...	+ 9,016

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... $+ 964^{Cal},6$

Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... $+ 965^{Cal},6$

Chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{14} \text{ diam.} + H^9 \text{ gaz} + \text{Az gaz} = C^{14}H^9\text{Az liq.} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 2^{Cal},9.$$

Les chaleurs de combustion des trois isomères, rapportées à l'état liquide, sont très peu différentes; à peine les écarts dépassent-ils les erreurs possibles d'expérience. Cette remarque a déjà été faite en diverses circonstances par M. Berthelot pour les corps isomères de même fonction, notamment pour les carbures dérivés de l'éthylène et pour les acides oxybenzoïques (1).

Tout au plus peut-on admettre que la chaleur de combustion du dérivé para est moindre que celle des deux autres, mais ce ne sont point là des différences qui permet-

(1) *Bull. de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 530.

tent d'espérer la transformation de l'un des isomères en un autre. Les molécules des trois bases constituent, si l'on veut, des édifices très peu différents, mais d'une égale stabilité.

La différence entre la chaleur de combustion moyenne des toluidines et celle de l'aniline est de 146^{Cal}; elle représente la chaleur de combustion du groupe C^2H^2 dans les amines. Cette valeur est voisine de celles qui ont été obtenues pour d'autres fonctions (154 pour les alcools primaires).

Quant à la formation des toluidines à partir de l'ammoniaque et des crésols correspondants, elle s'effectue avec dégagement de chaleur. Les données thermiques directes manquent, il est vrai, pour ces crésols; mais on peut admettre que leurs chaleurs de combustion sont voisines et diffèrent de celles du phénol d'environ 154^{Cal}, chiffre moyen répondant à une substitution méthylée. Par exemple, pour l'orthotoluidine, on aura

$$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + AzH^3 \text{ gaz} = C^{14}H^9Az \text{ liq.} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 20^{Cal}.$$

Monobenzylamine : $C^{14}H^9Az$; $C^6H^5 - CH^2 - AzH^2$.

La base avait été fournie par Kahlbaum. Elle fut rectifiée et recueillie dans un flacon contenant des bâtons de potasse récemment fondue. J'ai vérifié la pureté du produit par une analyse et un titrage acidimétrique, en employant la phénol-phtaléine comme indicateur.

La combustion a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,5047	+ 9,079
0,7549	+ 9,014
0,7641	+ 9,037
Moyenne	+ 9,043

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... $+967^{Cal},6$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... $+968^{Cal},6$

et chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{14}\,\text{diam.} + H^9\,\text{gaz} + Az\,\text{gaz} = C^{12}H^5\text{-}C^2H^2\text{-}AzH^2\,\text{liq.} : -0^{Cal},1.$$

A partir des éléments, la formation de la benzylamine donne lieu à un dégagement de chaleur négligeable.

En admettant, pour l'alcool benzylique, la même chaleur de combustion que pour le crésol isomère, on peut évaluer le phénomène thermique qui accompagne la formation de la benzylamine, à partir de l'alcool et de l'ammoniaque avec élimination d'eau,

$$C^{14}H^8O^2\,\text{sol.} + AzH^3\,\text{gaz} = C^{14}H^9Az\,\text{liq.} + H^2O^2 : +17^{Cal}.$$

Monométhylaniline : $C^{14}H^9Az$; $C^6H^5\text{-}AzH(CH^3)$.

Je dois à l'obligeance de M. Ch. Girard un échantillon de monométhylaniline, préparé par M. Nœlting en réduisant le dérivé nitrosé de cette base. Une simple rectification a fourni un produit incolore passant à point fixe, 190°,5, et dont l'analyse a vérifié la pureté.

La combustion dans la bombe a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,5887.....	+9,080
0,7719.....	+9,107
0,5029.....	+9,096
Moyenne.....	+9,094

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... $+973^{Cal},06$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... $+974^{Cal}$

On en déduit, pour la chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{14}\,\text{diam.} + H^{9}\,\text{gaz} + \text{Az gaz} = C^{14}H^{9}\text{Az liq.} : -5^{Cal},5.$$

Nous pouvons considérer la monométhylaniline comme dérivant soit du phénol, de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque,

$$\begin{aligned} &C^{12}H^{6}O^{2}\,\text{sol.} + C^{2}H^{4}O^{2}\,\text{liq.} + \text{Az}H^{3}\,\text{gaz} \\ &\quad = C^{14}H^{9}\text{Az liq.} + 2H^{2}O^{2}\,\text{liq.} : +24^{Cal},4, \end{aligned}$$

soit de l'aniline et de l'alcool méthylique, avec élimination d'eau,

$$C^{12}H^{7}\text{Az liq.} + C^{2}H^{4}O^{2}\,\text{liq.} = C^{14}H^{9}\text{Az liq.} + H^{2}O^{2}\,\text{liq.} : +15^{Cal}.$$

Ces deux modes de formation sont exothermiques.

Nous pouvons faire diverses remarques relativement aux nombres qui viennent d'être donnés.

On sait que, sous l'influence de la chaleur, à 360° en tubes scellés, les sels de monométhylaniline sont transformés en sels correspondants de toluidine ([1]). Considérons, en particulier, le chlorhydrate qui fournit du chlorhydrate de paratoluidine. Cette transposition moléculaire dégage de la chaleur; en effet, la transformation de la monométhylaniline en paratoluidine est exothermique d'après l'équation

$$C^{12}H^{5}\text{-Az}H.\,C^{2}H^{3}\,\text{liq.} = C^{12}H^{4}.\,C^{2}H^{3}.\,\text{Az}H^{2}\,\text{liq.} : +11^{Cal},3;$$

d'autre part, on connaît la chaleur de formation des chlorhydrates dissous

$$\begin{aligned} &C^{12}H^{4}.\,C^{2}H^{3}.\,\text{Az}H^{2}\,\text{sol.} + \text{H Cl étendu} \\ &\quad = C^{14}H^{9}\text{Az.}\,\text{H Cl dissous} : +4^{Cal},5 \quad (\text{Louguinine}), \\ &C^{12}H^{5}.\,\text{Az}H.\,C^{2}H^{3}\,\text{liq.} + \text{H Cl étendu} \\ &\quad = C^{14}H^{9}\text{Az.}\,\text{H Cl dissous} : +6^{Cal},1 \quad (\text{L. Vignon}). \end{aligned}$$

([1]) HOFMANN, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 742.

En tenant compte de la chaleur de fusion de la paratoluidine et supposant, ce qui est probable d'après les analogies, que la dissolution des deux sels absorbe la même quantité de chaleur, $-3^{Cal},5$, on voit que la transformation du chlorhydrate de méthylaniline solide en chlorhydrate de paratoluidine solide correspond à un dégagement de chaleur de $+13^{Cal}$.

Nous pouvons remarquer que le produit de la transposition moléculaire correspond au plus grand dégagement de chaleur possible; il est notablement supérieur à celui que fourniraient les deux toluidines liquides et presque double du nombre qui serait donné par la benzylamine isomère.

La transformation isomérique que nous venons d'étudier pour le chlorhydrate se produit également pour l'iodhydrate de monométhylaniline et dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire en tube scellé à 330°-350°; mais le produit de la transposition n'est plus le même : on obtient une toluidine liquide, probablement l'ortho, qui accompagne généralement la para, dans les réactions où prennent naissance des toluidines. Les données thermiques directes nous manquent pour étudier cette transformation, mais il semble qu'on n'en doive pas chercher la raison dans un dégagement de chaleur plus considérable pour l'iodhydrate d'orthotoluidine que pour le sel correspondant de paratoluidine; on sait, en effet, que l'union d'un même corps avec des métamères proprement dits donne lieu à des phénomènes thermiques presque identiques. C'est ce que MM. Berthelot et Werner ont reconnu pour les acides oxybenzoïques (1), et M. Louguinine pour les anilines chlorées (2).

---

(1) Berthelot et Werner, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VII, p. 145.

(2) Louguinine, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 238.

La transformation de la méthylaniline en toluidine s'effectue seulement en vase clos et à une température élevée ; mais ces difficultés n'ont rien de surprenant, si l'on observe que la méthylaniline est un corps très stable, doué d'une individualité chimique bien nette et qui, après la transformation, conserve la même fonction ; les deux bases ont des points d'ébullition voisins et des densités presque identiques ; enfin leur constitution est tout à fait analogue, puisqu'on peut les dériver toutes deux du phénol, de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque avec élimination d'eau.

Nous verrons plus loin une transposition moléculaire d'un autre genre, donnant lieu à un composé plus stable et de fonction différente. Aussi la transformation s'effectuera-t-elle à la température ordinaire et avec un grand dégagement de chaleur.

D'après les considérations que je viens d'exposer, il semble qu'une substitution méthylée corresponde à un travail moléculaire différent, suivant la position qu'elle occupe. Représentons, en effet, la benzine par la formule déduite de sa formation synthétique :

$$(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4H^2).$$

L'aniline sera représentée par

$$(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4-AzH^3).$$

Nous pouvons obtenir la toluidine, en remplaçant dans une des molécules d'acétylène H^2 par C^2H^4,

$$C^4(C^2H^4)(C^4H^2)C^4(AzH^3).$$

Cette substitution, les deux composés étant supposés liquides, accroît la chaleur de combustion de 144^{Cal}. C'est un nombre très voisin de celui, 148^{Cal}, qui a été obtenu par M. Berthelot pour passer de l'acétylène à l'allylène par substitution de 4 volumes de formène à 4 d'hydrogène.

Pour la méthylaniline, nous substituerons 4 volumes de C^2H^4 à 4 d'hydrogène, pris dans AzH^3, ce qui donne

$$(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4-AzH-C^2H^4),$$

et la chaleur de combustion croît de 155^{Cal}.

Comparée à la formation de la paratoluidine, dans les conditions indiquées, la production de la méthylaniline donne lieu à une accumulation d'énergie qui, au moment de la combustion, se traduit par un dégagement de chaleur de 11^{Cal}.

On peut en conclure que l'introduction du méthane dans un groupe déjà substitué est un phénomène moins exothermique que la substitution méthylée dans le noyau phénylique.

On peut rapprocher ce fait de l'affaiblissement de la fonction basique observé par M. L. Vignon ([1]) en passant de l'aniline à la méthylaniline.

CHAPITRE II.

COMPOSÉS AZOIQUES DÉRIVÉS DE L'ANILINE ET HYDRAZINES.

Azoxybenzol : $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, $\begin{array}{c} \mathbb{C}^6H^5-Az-Az-\mathbb{C}^6H^5 \\ \diagdown\ \diagup \\ \mathbb{O} \end{array}$.

Le produit préparé par l'action de la potasse alcoolique sur la nitrobenzine a été cristallisé dans la benzine; on a ensuite détruit les matières résineuses par quelques bulles de chlore dans la solution alcoolique.

L'analyse de la matière a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	72,67	72,72
H.....	5,18	5,05
Az.....	14,3	14,10

([1]) L. Vignon, *Bulletin de la Société chimique*, août 1888.

La combustion effectuée dans la bombe calorimétrique a conduit aux nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,617	+ 7,716
0,6969	+ 7,724
0,5887	+ 7,735
Moyenne	+ 7,725

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant ..... $+ 1529^{Cal},5$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante ..... $+ 1530^{Cal},1$

Chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{24}\,\text{diam.} + H^{10}\,\text{gaz} + Az^2\,\text{gaz} + O^2\,\text{gaz} = C^{24}H^{10}Az^2O^2\,\text{sol.} : -57^{Cal},1.$$

Azobenzol : $C^{24}H^{10}Az^2$; $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$.

Le produit fourni par Kahlbaum a été purifié par plusieurs cristallisations à l'alcool et analysé.

La combustion a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,7517	+ 8,529
0,6080	+ 8,544
0,7414	+ 8,559
Moyenne	+ 8,544

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant ..... $+ 1555^{Cal}$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante ..... $+ 1555^{Cal},8$

Chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{24}\,\text{diam.} + H^{10}\,\text{gaz} + Az^2\,\text{gaz} = C^{24}H^{10}Az^2\,\text{sol.} : -82^{Cal},8.$$

Hydrazobenzol :

$$C^{24}H^{12}Az^2;\ \mathbf{C}^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}\mathbf{C}^6H^5.$$

Le corps a été obtenu par la réaction d'Hofmann, en réduisant l'azobenzol en solution ammoniacale alcoolique par l'hydrogène sulfuré. Lorsque la solution alcoolique employée est saturée d'azobenzol, des cristaux d'hydrazobenzol se déposent à la fin de l'opération, leur solubilité dans l'alcool étant plus faible. Ces cristaux ont été redissous dans l'alcool étendu d'eau, et les nouveaux cristaux séchés dans le vide sur des plaques poreuses pour éviter l'oxydation.

Le produit employé était en cristaux tout à fait incolores; l'analyse donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,2	78,2
H.....	6,70	6,50
Az.....	15,3	15,2

La combustion de l'hydrazobenzol dans la bombe calorimétrique présente une particularité que je dois signaler. On ne peut introduire l'hydrazobenzol à nu dans la bombe. Ce corps, facilement altérable au contact de l'oxygène comprimé, se transforme superficiellement en azobenzol et eau; c'est ce que l'on constate en ouvrant la bombe avant de provoquer la combustion : la pastille d'hydrazobenzol est devenue rouge à la surface. On écarte cette difficulté en enveloppant la pastille une fois faite dans une ampoule de collodion que l'on ferme hermétiquement par un fil de platine. Aucune altération de la matière ne se produit plus. On obtient alors les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,6314	+ 8,683
0,6869	+ 8,697
0,5463	+ 8,675
Moyenne	+ 8,685

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant ..... $+ 1598^{Cal}$

Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante ..... $+ 1599^{Cal},1$

Chaleur de combustion depuis les éléments :

$$C^{24}\,\text{diam.} + H^{12}\,\text{gaz} + Az^2\,\text{gaz} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} : - 57^{Cal},1.$$

Les composés azoïques de l'aniline présentent entre eux un certain nombre de relations que je vais étudier au point de vue thermique :

1° Tous trois sont formés avec une énorme absorption de chaleur, ce qui explique leur décomposition très facile avec dégagement d'azote; la destruction est souvent explosive. Ces nombres sont à rapprocher de la valeur obtenue par M. L. Vignon (1) pour la formation du chlorure de diazobenzol à partir des éléments, $- 48^{Cal}$.

2° Les composés azoïques dérivés de l'aniline peuvent être obtenus à l'aide de l'aniline, du phénol ou de la benzine et d'un dérivé simple de l'azote, avec élimination d'eau et par des réactions exothermiques :

$$C^{12}H^7Az\,\text{liq.} + C^{12}H^6O^2\,\text{sol.} + AzO^4H\,\text{étendu} = C^{24}H^{10}Az^2O^2\,\text{sol} \ldots\ldots + 28,6^{Cal}$$

$$C^{12}H^7Az\,\text{liq.} + C^{12}H^6\,\text{liq.} + AzO^4H\,\text{étendu} = C^{24}H^{10}Az^2\,\text{sol} \ldots\ldots + 42,9$$

$$C^{12}H^7Az\,\text{liq.} + C^{12}H^6O^2\,\text{sol.} + AzH^3O^2\,\text{étendu} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol} \ldots\ldots + 40,5$$

(1) L. Vignon, *Bulletin de la Société chimique*, 1888, t. I, p. 910.

La production de l'azobenzol par l'aniline et la nitrosobenzine a été réalisée par Baeyer (1).

Ces azoïques peuvent donc être considérés comme des composés ternaires; ils répondent à une condensation bien différente de celle de l'aniline ou de la nitrobenzine.

3° Si nous considérons, d'une part, les composés simples de l'azote, d'autre part, la nitrobenzine, la nitrosobenzine, l'aniline et les azoïques qui en dérivent, nous obtenons deux séries de corps ayant entre eux les mêmes relations de composition. On a écrit les formules des composés rapportées à 4^{vol}, et les chaleurs de formation à la droite de chaque corps :

I.		II.	
	Cal		Cal
$Az\,O^4$	— 2,6	$C^{12}H^5\,Az\,O^4$...	+ 4,2
$Az\,O^2$	— 21,6	$C^{12}H^5\,Az\,O^2$...	»
Az^2O^2	— 20,6	$C^{24}H^{10}Az^2O^2$...	— 57,1
»	»	$C^{24}H^{10}Az^2$	— 82,8
Az^2H^4	»	$C^{24}H^{12}Az^2$	— 57,1
$Az\,H^3$	+ 12,2	$C^{12}H^7\,Az$.	— 13

La série II présente, au point de vue des chaleurs de formation, une marche remarquable. Si nous considérons les valeurs absolues de ces nombres, qui sont d'ailleurs négatifs sauf celui de la nitrobenzine, nous voyons que l'appauvrissement en oxygène coïncide avec un accroissement de la chaleur de formation ; de même, si l'on part de l'aniline pour arriver à l'azobenzol, la chaleur de formation est d'autant plus forte que la teneur en hydrogène est plus faible.

Le minimum est atteint pour l'azobenzol, point commun aux deux séries qui dérivent, l'une du nitrobenzol par réduction, l'autre de l'aniline par oxydation.

Nous pouvons observer également que la fixation de H^2

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 1638.

ou de O^2 sur l'azobenzol correspond au même phénomène thermique, $+ 25^{Cal},7$.

La série I est loin d'être aussi complète; dans certains cas, les corps correspondant à ceux que nous venons d'étudier ne sont pas connus; d'autres fois, les constantes thermiques n'ont pas été déterminées. Malgré ces lacunes, on peut constater, pour cette série I, une marche analogue à celle que je viens de signaler : les chaleurs de formation négatives croissent en valeur absolue, quand la teneur en oxygène ou en hydrogène diminue. Toutefois, les variations sont moins sensibles et le phénomène moins net; cela tient à une différence de condensation entre les composés azoïques et certains des composés oxygénés de l'azote que nous envisageons. Ainsi, nous comparons 2 molécules de protoxyde d'azote à l'azoxybenzol sans pouvoir tenir compte du phénomène thermique auquel donnerait lieu, si l'on veut, la juxtaposition de 2 molécules de protoxyde d'azote.

4° Les composés azoïques peuvent être obtenus par oxydation de l'aniline avec dégagement de chaleur :

$$2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} + O^2\ \text{gaz} = C^{24}H^{12}Az^2\ \text{sol.} + H^2O^2\ \text{liq.} : + 36,9^{Cal},$$

$$2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} + O^4\ \text{gaz} = C^{24}H^{10}Az^2\ \text{sol.} + 2H^2O^2\ \text{liq.} : + 82,2,$$

$$2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} + O^6\ \text{gaz} = C^{24}H^{10}Az^2O^2\ \text{sol.} + 2H^2O^2\ \text{liq.} : + 107,9.$$

Ces oxydations ont été effectuées par M. Glaser (¹), à l'aide du permanganate de potasse.

5° Les composés azoïques peuvent être transformés en aniline avec de grands dégagements de chaleur, en partant de l'hydrogène libre :

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2\ \text{sol.} + H^6\ \text{gaz} = 2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} + H^2O^2\ \text{liq.} : + 99^{Cal}.$$

$$C^{24}H^{10}Az^2\ \text{sol.} + H^4\ \text{gaz} = 2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} \quad + 55,8.$$

$$C^{24}H^{12}Az^2\ \text{sol.} + H^2 = 2\,C^{12}H^7Az\ \text{liq.} \quad + 30,1.$$

(¹) KEKULÉ, *Lehrbuch der Chemie*, p. 602.

Ces transformations ont été réalisées soit par voie sèche, soit par l'intermédiaire du protochlorure d'étain en solution chlorhydrique ([1]).

6° *Transformations réciproques des trois corps.* — L'azoxybenzol peut être transformé en azobenzol par le fer et l'acide acétique, ou par l'amalgame de sodium ([2]). Cette réaction est exothermique, grâce à la formation d'eau, en partant de l'hydrogène libre

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz}$$
$$= C^{24}H^{10}Az^2 \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 43^{Cal},2.$$

La réduction du même corps à l'état d'hydrazobenzol dégage une plus grande quantité de chaleur

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 \text{ sol.} + H^4 \text{ gaz}$$
$$= C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ liq.} : + 69^{Cal}.$$

Cette réaction doit être plus facile, ou du moins elle doit s'effectuer de préférence à la première. Nous verrons en effet que, sous l'influence du chlorure chromeux, l'azoxybenzol est ramené à l'état d'hydrazobenzol, et non à l'état d'azobenzol.

Inversement, l'azobenzol peut être oxydé en azoxybenzol : cette oxydation correspond à un dégagement de chaleur en partant de l'oxygène libre

$$C^{24}H^{10}Az^2 \text{ sol.} + O^2 \text{ gaz} = C^{24}H^{10}Az^2O^2 \text{ sol.} : + 25^{Cal},7;$$

elle a été effectuée par l'acide chromique en solution acétique ([3]). On sait aussi qu'il peut être réduit à l'état d'hydrazobenzol, toujours par une réaction exothermique,

$$C^{24}H^{10}Az^2 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz} = C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} : + 25^{Cal},7.$$

C'est le procédé d'Hofmann.

Quant à l'hydrazobenzol, il s'oxyde avec une grande

([1]) Schmidt et Schultz, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 482; 1879.
([2]) Schmidt et Schultz, *Ibid.*
([3]) Petriew, *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 384.

facilité, à l'air libre. C'est une réaction très exothermique

$$C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} + O^2 \text{ gaz} = C^{24}H^{10}Az^2 \text{ sol.} + H^2O^2 : + 43^{Cal},2.$$

Ceci explique la transformation spontanée de l'hydrazobenzol en azobenzol.

L'ensemble de ces réactions et les nombres qui les caractérisent montrent quelles relations étroites existent entre les azoïques; il n'est donc pas étonnant que ces corps prennent naissance simultanément dans une foule de réactions, par exemple dans toutes les réductions du nitrobenzol. Jusqu'à présent, nous devons considérer ces composés comme ayant des propriétés très voisines, l'hydrazobenzol paraissant moins stable que les deux autres, au moins en présence de l'oxygène. Nous verrons plus loin que l'hydrazobenzol doit être mis à part, et par la transposition moléculaire qu'il éprouve en présence des acides, et par sa grande résistance aux agents réducteurs.

Phénylhydrazine : $C^{12}H^8Az^2, \begin{matrix} AzH-C^6H^5 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix}$.

A l'hydrazobenzol se rattache la phénylhydrazine par son mode de formation au moyen de l'aniline et de l'oxyammoniaque, avec élimination d'eau.

Le produit que j'ai employé avait été fourni par Kahlbaum, il était cristallisé et fondait à $+23°$; la rectification a fourni un liquide incolore, au moins pendant quelques heures. L'analyse m'ayant prouvé sa pureté, je l'ai brûlé dans la bombe :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,7253	+ 7,451
0,5097	+ 7,458
0,6862	+ 7,461
Moyenne	+ 7,456

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... $+ 805^{Cal},24$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... $+ 805^{Cal},8$

Chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{12}\ \text{diam.} + H^8\ \text{gaz} + Az^2\ \text{gaz} = C^{12}H^8Az^2\ \text{liq.} : + 34^{Cal},2.$$

On peut considérer la phénylhydrazine comme dérivant de l'aniline et de l'oxyammoniaque, avec élimination d'eau, par une réaction exothermique

$$C^{12}H^7Az\ \text{liq.} + AzH^3O^2\ \text{ét.} = C^{12}H^8Az^2\ \text{liq.} + H^2O^2 : + 97^{Cal},2.$$

Nous pourrions aussi l'obtenir par la substitution de $C^{12}H^6$ à H dans l'hydrazine découverte par M. Curtius. Une deuxième substitution identique fournit l'hydrazobenzol. Mais nous ne pouvons déduire de là aucun renseignement sur la constante thermique de l'hydrazine; car l'hydrazine et la phénylhydrazine sont des bases énergiques, tandis que l'hydrazobenzol est un corps neutre; il est impossible d'admettre que la chaleur de combustion s'accroisse de la même quantité pour passer de l'hydrazine à la phénylhydrazine, et de la phénylhydrazine à l'hydrazobenzol.

Les chaleurs de formation si différentes de ces deux corps, l'une étant négative, semblent indiquer qu'il n'y a entre l'hydrazobenzol et la phénylhydrazine qu'une relation de formule.

J'ai déterminé accessoirement la chaleur de formation du chlorhydrate de phénylhydrazine, afin de caractériser par une constante la basicité de la phénylhydrazine, et pour la comparer à l'ammoniaque et aux amines.

Pour cela, j'ai déterminé, d'une part, la chaleur dégagée par la dissolution de la phénylhydrazine liquide dans l'acide chlorhydrique étendu, ce qui m'a donné

$$C^{12}H^8Az^2\ \text{liq.} + HCl\ \text{ét.} = C^{12}H^8Az^2.HCl\ \text{diss.} : + 8^{Cal},9.$$

Ensuite j'ai mesuré la chaleur de dissolution du chlorhydrate cristallisé dans la même quantité d'eau que précédemment, et à la même température,

$$C^{12}H^{8}Az^{2}.HCl\ sol. + Aq = C^{12}H^{8}Az^{2}.HCl\ diss. : -5^{Cal},96;$$

on en déduit

$$C^{12}H^{8}Az^{2}\ liq. + HCl\ gaz = C^{12}H^{8}Az^{2}.HCl\ sol. : +32^{Cal},2.$$

Ce nombre est voisin de celui qui correspond au chlorhydrate d'ammoniaque, dont la formation à partir de la base et de l'acide gazeux dégage $42^{Cal},6$, suivant les expériences de M. Berthelot; il est notablement supérieur à la valeur relative à l'aniline, 27,4 (M. Louguinine).

CHAPITRE III.

DIAMIDODIPHÉNYLES.

Les deux corps isomères que je vais étudier sous ce nom sont : l'un, la benzidine; l'autre, la diphényline. Dans la benzidine, les deux groupes AzH^2 occupent tous deux la position 4, par rapport aux carbones soudés. Dans la diphényline, ils occupent : l'un, la position 2; l'autre, la place 4.

Ces deux corps sont isomères de l'hydrazobenzol, et ce dernier, sous l'influence des acides, fournit les sels des deux diamidodiphényles. J'ai déterminé les chaleurs de combustion des deux diamidodiphényles, afin d'étudier la chaleur dégagée par la transposition moléculaire qui leur donne naissance à partir de l'hydrazobenzol.

Benzidine : $C^{24}H^{12}Az^{2}$; (1) $\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)} \\ | \\ \mathbb{C}^{6}H^{4}-AzH^{2}_{(4)} \end{array} \right.$.

La benzidine a été préparée par le procédé d'Hofmann, en passant par l'intermédiaire de l'hydrazobenzol et du sulfate de benzidine.

La base a été purifiée par cristallisations dans l'eau et dans l'alcool faible; elle était tout à fait incolore, résultat presque impossible à obtenir en partant des benzidines industrielles, qui sont mêlées à de la diphényline résinifiée. L'analyse de cette benzidine a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,12	78,2
H.....	6,7	6,5
Az.....	15,3	15,2

La combustion dans la bombe a fourni les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,6913.....	+ 8,491
0,7462.....	+ 8,459
0,6001.....	+ 8,482
Moyenne.....	+ 8,477

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... + $1559^{Cal},8$
Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... + $1560^{Cal},9$

Enfin, chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{24}\text{ diam.} + H^{12}\text{ gaz} + Az^2\text{ gaz} = C^{24}H^{12}Az^2\text{ sol.} : -18^{Cal},2.$$

Diphényline : (1) $\left\{ \begin{array}{l} \cancel{C}^6H^4 - AzH^2_{(2)} \\ | \\ \cancel{C}^6H^4 - AzH^2_{(4)} \end{array} \right.$.

Ce corps a été préparé par la méthode de MM. Schmidt et Schultz (1); elle consiste à traiter l'azobenzol en solution alcoolique par une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain, ayant un pouvoir réducteur déterminé. On chauffe au bain-marie dans un appareil à reflux. L'ac-

(1) Schmidt et Schultz, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 486.

tion terminée (on en est averti par le changement de couleur du produit, qui devient vert), on redistille l'alcool, on traite par l'acide sulfurique dilué qui transforme en sulfates la benzidine et la diphényline formées. Une filtration sépare le sulfate de benzidine insoluble dans l'eau; la liqueur filtrée est additionnée de soude jusqu'à neutralisation; on extrait la base par l'éther. Une distillation fractionnée permet de la séparer d'un peu d'aniline entraînée.

La base que l'on obtient distille sans décomposition à 365°; elle est très légèrement colorée, mais se résinifie très vite sous l'influence de l'air et de la lumière. Quoique son point de fusion soit de 45°, elle reste aisément surfondue à la température ordinaire, et c'est seulement après quelques jours dans le vide sec qu'on voit se former des aiguilles courtes, groupées en mamelons. On lave ces cristaux à l'éther, pour enlever une matière résineuse qui les souille, et l'on sèche sur une plaque poreuse.

J'ai analysé cette matière :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,4	78,26
H.....	6,7	6,5
Az.....	15,3	15,2

Dans la bombe calorimétrique, la combustion m'a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
0,6865.....	+ 8,493
0,5297.....	+ 8,481
0,5376.....	+ 8,487
Moyenne.....	+ 8,487

Chaleur de combustion de 1 équivalent à volume constant..... + 1561Cal,6

Chaleur de combustion de 1 équivalent à pression constante..... + 1562Cal,7

Chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{24} \text{ diamant} + H^{12} \text{ gaz} + Az^2 \text{ gaz} = C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} : -20^{Cal},7$$

Ici encore nous trouvons entre les chaleurs de combustion des deux isomères une différence très faible, comparable aux erreurs d'expérience; c'est encore une confirmation de l'opinion de M. Berthelot sur les isomères de même fonction chimique.

Il n'en est plus de même [1] lorsqu'une transposition moléculaire donne lieu à un changement de fonction, lorsque le nouveau composé est plus stable, plus difficile à dédoubler par l'action des réactifs; le dégagement de chaleur accompagnant la transformation sera surtout considérable si la molécule se simplifie, comme cela se produirait, par exemple, si l'on changeait l'éther éthylacétique en acide butyrique de même composition.

Nous rencontrons ici un exemple de ce deuxième genre d'isomérie; l'hydrazobenzol, corps neutre, non distillable, s'altérant si facilement à l'air, donne deux corps isomères très stables, bases énergiques et dont l'une au moins peut être distillée à 365° sans altération; aussi trouverons-nous un dégagement de chaleur considérable accompagnant cette transposition moléculaire. Si nous confondons, au point de vue de cette transformation, la diphényline avec la benzidine, les dégagements de chaleur étant presque identiques et la benzidine étant le produit principal de la réaction, nous aurons

$$(C^{12}H^5 - AzH - AzH - C^{12}H^5) \text{ solide}$$
$$= (C^{12}H^4 - AzH^2)^2 \text{ solide} : +38^{Cal},3.$$

Le grand dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, et qui doit être pratiquement augmenté de la chaleur de formation du sel de benzidine, rend possible

---

[1] *Mécanique chimique*, t. I, p. 550.

la réalisation de la transformation à la température ordinaire. Nous avons vu, au contraire, que l'on ne pouvait changer la méthylaniline en paratoluidine qu'à 350° et en tube scellé, le phénomène thermique n'étant que de $+11^{Cal}$.

Je me suis proposé de déterminer directement la quantité de chaleur dégagée par la transformation de l'hydrazobenzol en sel de diamidodiphényle, sous l'influence de l'acide chlorhydrique en excès. La réaction se produit rapidement si l'hydrazobenzol est soigneusement tamisé et si l'acide n'est pas trop dilué. L'opération est également accélérée par une élévation de température; elle marche bien avec de l'acide répondant à la composition $HCl + 12H^2O^2$, et à une température de 18°; les corrections faites d'après la méthode de Pfaundler sont un peu plus considérables, mais on peut terminer l'expérience en quatre ou cinq minutes.

Pour pouvoir comparer les résultats de l'expérience directe aux nombres déduits des chaleurs de combustion, il fallait connaître la chaleur dégagée par la dissolution du diamidodiphényle dans l'acide chlorhydrique étendu. Cette étude m'a conduit à des résultats assez intéressants; avant de les exposer, je dirai tout de suite que l'expérience directe a confirmé les nombres déduits des chaleurs de combustion. L'expérience a donné

$$(C^{12}H^5\text{-}AzH)^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ étendu}$$
$$= (C^{12}H^4\text{-}AzH^2)^2, 2HCl \text{ dissous} : + 46^{Cal},9,$$

tandis que les chaleurs de combustion et la chaleur de formation du dichlorhydrate dans les conditions de l'expérience conduisent au nombre $47^{Cal},8$. L'accord peut être regardé comme satisfaisant, d'autant plus que la transformation d'une partie de l'hydrazobenzol en diphényline tendrait à diminuer ce nombre $47^{Cal},8$, calculé sur une transformation complète en benzidine.

Je reviens maintenant aux chlorhydrates de diamidodiphényles. Je n'ai pu étudier que les sels de benzidine, à cause de la difficulté qu'on rencontre à préparer et à conserver une quantité considérable de diphényline; mais, au point de vue de la formation des chlorhydrates, on peut sans erreur sensible confondre les deux isomères: toutes les expériences faites jusqu'ici ont montré qu'une telle approximation était justifiée.

Chlorhydrates de benzidine (1).

Il existe deux chlorhydrates de benzidine :

$$C^{24}H^{12}Az^2.\,2HCl \quad \text{et} \quad C^{24}H^{12}Az^2.\,HCl.$$

Le premier, le dichlorhydrate décrit par Zinin, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique étendu en excès ; il peut être sublimé vers 180° presque sans décomposition, cristallise en feuillets brillants, se dissout aisément dans l'eau, est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette dernière propriété permet de l'avoir tout à fait pur.

Le deuxième, qui est le monochlorhydrate obtenu par MM. Schmidt et Schultz (2) en traitant le dichlorhydrate par une grande quantité d'eau froide, est peu soluble dans l'eau ($0^{gr},16$ par litre à 12°) et se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique étendu.

Je me suis proposé d'étudier l'action de l'eau sur ces deux sels.

Le monochlorhydrate est stable dans ses dissolutions ; si, en effet, on le traite par du sulfate neutre de potasse, il se précipite un sulfate insoluble $(C^{24}H^{12}Az^2)^2S^2O^8H^2$, et aucune trace d'acide ne devient libre. Ce sous-sulfate,

---

(1) Je dois remercier ici M. Scheurer-Kestner, qui m'a fourni libéralement toute la benzidine nécessaire à ce travail.

(2) Schmidt et Schultz, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 486; 1879.

décrit par MM. Schmidt et Schultz pour la diphényline, n'avait pas été indiqué par eux pour la benzidine.

Pour le dichlorhydrate, j'ai employé deux méthodes : un procédé calorimétrique et un procédé analytique.

I. *Méthode calorimétrique.* — J'ai déterminé d'abord la chaleur de formation des deux chlorhydrates cristallisés. Pour le dichlorhydrate, j'ai employé les deux cycles suivants :

État initial.....	Benzidine solide, $2HCl$ gaz, nAq
État final.....	$C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ dissous dans nAq

Premier cycle.

$$C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ gaz} = C^{24}H^{12}Az^2.2HCl \text{ sol} \ldots + x$$
$$C^{24}H^{12}Az^2.2HCl \text{ sol.} + nAq = C^{24}H^{12}Az^2.2HCl \text{ diss..} - 6^{Cal},6$$

Deuxième cycle.

$$2HCl \text{ gaz} + nAq = 2HCl \text{ ét} \ldots\ldots\ldots\ldots + 34^{Cal},8$$
$$C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ ét.} = C^{24}H^{12}Az^2.2HCl \text{ diss} \ldots + 7^{Cal},5$$

On en tire

$$x = + 48^{Cal},9.$$

L'union de l'acide chlorhydrique gazeux avec la base solide dégage donc $48^{Cal},9$; c'est un nombre voisin de celui qui correspond à la production de $2^{éq}$ de chlorhydrate d'aniline.

Pour le monochlorhydrate, on peut employer deux cycles analogues; mais la très faible solubilité du sel laisse des doutes sur la chaleur de dissolution, qui est l'un des éléments du cycle. Quoique trois expériences m'aient donné pour cette chaleur de dissolution les nombres

$$-7^{Cal},7, \quad -7^{Cal},3, \quad -7^{Cal},6 \quad (\text{moy.} -7^{Cal},5),$$

qui conduisent, pour la chaleur de formation du sel solide à partir de l'acide gazeux et de la base solide, au nombre $+27^{Cal}$, j'ai cru devoir vérifier le résultat par l'emploi de deux autres couples de transformations.

I.

État initial..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, $2HCl$ gaz, nAq
État final..... $C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ dissous dans nAq

Premier cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. $+ 2HCl$ gaz $= C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ sol.... $+48^{Cal},9$
$C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ sol. $+ nAq = C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ diss. $- 6^{Cal},6$

Deuxième cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. $+ HCl$ gaz $= C^{24}H^{12}Az^2.HCl$ sol..... $+ x$
HCl gaz $+ nAq = HCl$ étendu ..... $+17^{Cal},4$
$C^{24}H^{12}Az^2.HCl$ sol. $+ HCl$ ét. $= C^{24}H^{12}Az^2.2HCl$ dis. $- 2^{Cal},1$

On en tire

$$x = + 27^{Cal}.$$

II.

J'ai employé l'action de la potasse. Comme la benzidine est presque insoluble dans l'eau ($0^{gr},2$ dans 1^{lit} à 14°), et encore moins dans une solution d'un sel alcalin, j'ai considéré la chaleur de dissolution de cette base comme négligeable.

État initial..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, HCl gaz, KO ét.
État final..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, KCl étendu.

Premier cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. $+ HCl$ gaz $= C^{24}H^{12}Az^2.HCl$ sol..... $+ x$
$C^{24}H^{12}Az^2.HCl$ sol. $+ KO$ ét. $= KCl$ dis. $+ C^{24}H^{12}Az^2$ sol. $+4^{Cal}$

Deuxième cycle.

HCl gaz $+ Aq = HCl$ ét..... $+17^{Cal},4$
KO ét. $+ HCl$ ét. $= KCl$ ét..... $+13^{Cal},7$
KCl ét. $+ C^{24}H^{12}Az^2$ sol. $= KCl$ ét. $+ C^{24}H^{12}Az^2$ ..... $+ \varepsilon$

On en déduit, en négligeant ε,

$$x = + 27^{Cal},1.$$

La moyenne des trois déterminations donne

$$C^{24}H^{12}Az^2 \text{ sol.} + HCl \text{ gaz} = C^{24}H^{12}Az^2.\ HCl \text{ sol.} : +27^{Cal}.$$

On déduit de ces nombres la quantité de chaleur mise en jeu par la transformation du dichlorhydrate en monochlorhydrate et HCl dissous :

$$\begin{aligned} &C^{24}H^{12}Az^2.\ 2HCl \text{ sol.} + nAq \\ &\quad = C^{24}H^{12}Az^2.\ HCl \text{ diss.} + HCl \text{ diss.} : -11^{Cal},9. \end{aligned}$$

Cela posé, je dissous dans 1^{lit} d'eau des poids croissants de dichlorhydrate. Tant que le poids de sel est inférieur à $5^{gr},4$, on a des solutions limpides; au-dessus de ce poids, il se précipite du monochlorhydrate cristallisé.

Si l'on prend pour abscisses les poids de sel en décigrammes et pour ordonnées les quantités de chaleur en petites calories, on peut représenter le phénomène par les équations

$$y = 2,42\,x,$$
$$y = 2,33(x + 1,03);$$

elles figurent deux droites qui se coupent au point $x = 54$, correspondant à une solution saturée de monochlorhydrate. La première droite répond aux poids inférieurs, la deuxième aux poids supérieurs à $5^{gr},4$ par litre.

Ainsi, la quantité de chaleur absorbée croît proportionnellement au poids de sel jusqu'à la valeur Q_0 correspondant à $5^{gr},4$ par litre.

Pour les valeurs plus grandes, la quantité de chaleur Q absorbée par la dissolution du poids $54 + \alpha$ est représentée par

$$Q = Q_0 + K\alpha, \qquad K = 2,33.$$

Pour déterminer l'influence de l'acide chlorhydrique sur le phénomène, j'ai dissous un poids constant de dichlorhydrate dans 1^{lit} d'eau contenant des quantités croissantes de HCl ; j'ai opéré sur 5^{gr} et j'ai obtenu les nombres suivants :

Poids de HCl en milligrammes.	Chaleur absorbée.	Pour $1^{éq}$.
	Cal	Cal
0	— 0,128	— 6,6
14,6.....	— 0,119	— 6,1
25,6.....	— 0,115	— 5,9
122,6.....	— 0,115	— 5,9
3650	— 0,115	— 5,9

La quantité de chaleur absorbée décroît, toutes choses égales d'ailleurs, quand le poids de HCl augmente, et elle tend vers une limite. J'ai vérifié directement que cette limite était la même, quel que fût le poids de sel initial, lorsqu'on la rapportait à 1 équivalent; elle représente donc la vraie chaleur de dissolution du sel

$$C^{24}H^{12}Az^2.2HCl + Aq = C^{24}H^{12}Az^2.2HCl \text{ diss.} : -5^{Cal},9.$$

La quantité de chaleur absorbée par la dissolution des 5^{gr} de sel devient sensiblement constante pour les poids d'acide supérieurs à $0^{gr},025$. Ce nombre représente donc le poids d'acide mis en liberté par la décomposition des 5^{gr} considérés.

Procédé analytique.

En traitant une solution de dichlorhydrate de benzidine par du sulfate neutre de potasse, il se forme du sulfate de benzidine $(C^{24}H^{12}Az^2)S^2O^8H^2$ insoluble, sans que l'état d'acidité de la liqueur soit modifié. Nous avons vu que, dans les mêmes conditions, le monochlorhydrate donne un sulfate $(C^{24}H^{12}Az^2)^2S^2O^8H^2$ également insoluble et sans mise en liberté d'acide.

En séparant le précipité de sulfate, on peut doser l'acide libre dans la liqueur filtrée. J'ai employé une solution très étendue de potasse (1 équiv. = 20^{lit}); les nombres obtenus varient légèrement avec la température.

Si l'on prend pour abscisses les poids en décigrammes

de sel dissous dans 1^{lit} d'eau, et pour ordonnées le nombre de centimètres cubes de potasse employés à neutraliser, on peut représenter le phénomène vers 12° par les équations suivantes

$$y = 0,265\,x,$$
$$y = 0,668(x - 16),$$

la première pour les poids inférieurs, la seconde pour les poids supérieurs à $5^{gr},4$ par litre.

Nous avons déjà remarqué que, pour cette concentration, $5^{gr},4$, le monochlorhydrate cristallisé se déposait.

Je transcris ici les nombres obtenus :

Dissolution du dichlorhydrate dans 1^{lit} *d'eau vers* 12°.

Poids.	Chaleur absorbée.	Nombre de cent. cubes (1 éq. KO = 20^{lit}).
gr	Cal	cc
1,190	— 24,6	1,5
1,604	— 42,8	2,2
1,8292.....	— 38,3	2,6
2,630	— 71,6	3,5
2,894	— 63,6	3,6
3,198	— 75,4	4
4,022	—106,8	5,6
5	—128,8	6,8
5,620	—131,4	8
6,406	—145,2	10,8
7,212	—172,6	13,4
7,678	179,8	14,5
9,834	235,6	22
10,310	242,8	23

Nous pouvons donc conclure que le dichlorhydrate de benzidine est décomposé par l'eau suivant deux lois distinctes :

1° Tant que la concentration n'atteint pas $5^{gr},4$ par litre, une fraction constante, $\frac{34}{1000}$, du sel est décomposée en monochlorhydrate dissous et HCl dissous.

2° La concentration dépasse $5^{gr},4$. Du monochlorhydrate

cristallisé se dépose ; la quantité ϖ de dichlorhydrate détruit est la somme de deux termes : l'un constant ϖ_0, qui est la fraction correspondant à $5^{gr},4$; l'autre proportionnel à l'excès du poids sur $5^{gr},4$. On peut donc écrire

$$\varpi = \varpi_0 + m\alpha, \qquad m = \frac{81}{1000}.$$

Nous voyons donc que, pour avoir une vraie dissolution de dichlorhydrate, il faut opérer en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. La chaleur de dissolution du sel est alors $-5^{Cal},9$, et l'on déduit de sa chaleur de formation à l'état cristallisé que la solution de $C^{24}H^{12}Az^2$, dans un excès de HCl dilué, doit dégager $+8^{Cal},2$. C'est ce que la mesure directe confirme ; en effet, trois expériences m'ont fourni $+8^{Cal},5$, $+7^{Cal},9$, $+8^{Cal},1$, dont la moyenne est $+8^{Cal},16$.

Nous utiliserons ces données thermiques et ces résultats expérimentaux dans la deuxième Partie de notre travail.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTIONS RÉDUCTRICES DU PROTOCHLORURE DE CHROME.

CHAPITRE I.

FORMATION DE L'ANILINE.

Les composés azoïques de la benzine, azoxybenzol, azobenzol et hydrazobenzol, peuvent être considérés comme des produits de réduction intermédiaires de la nitrobenzine, le terme ultime étant l'aniline ; la plupart des réducteurs employés jusqu'ici, amalgame de sodium, protochlorure d'étain, acétate de protoxyde de fer, agissent lentement à la température ordinaire ou donnent un produit final

dont la composition varie avec les circonstances de l'expérience, et qui est souvent un mélange de plusieurs produits. Ce sont là des inconvénients qui rendent impossible toute mesure thermique et compliquent une recherche analytique, puisqu'il faut tenir compte du temps.

Le protochlorure de chrome, dont M. Recoura [1] a étudié récemment quelques propriétés, m'a paru devoir convenir comme agent réducteur. En effet, l'oxydation de Cr^2Cl^2 dissous à l'état de Cr^2Cl^2O également dissous dégage $+ 50^{Cal},4$ (Recoura); ce nombre est notablement supérieur aux chaleurs d'oxydation d'un grand nombre de corps simples ou composés; la décomposition de l'eau pourrait être effectuée s'il se trouvait en présence quelque corps capable de fixer l'hydrogène naissant.

J'ai cherché d'abord si un grand excès de chlorure agissant sur la nitrobenzine la réduirait intégralement en aniline sans produits intermédiaires. Pour cela, j'ai introduit un poids connu de nitrobenzine pure dans un flacon contenant de l'eau saturée d'azote, j'ai chassé l'air par un courant prolongé du même gaz; puis je fais arriver, toujours à l'abri de l'air, une solution aqueuse de protochlorure, de manière à en avoir un grand excès. La réaction théorique est représentée par l'équation

$$C^{12}H^5.AzO^4 + 6\,Cr^2Cl^2 + H^2O^2 = C^{12}H^7Az + 6\,Cr^2Cl^2O,$$

c'est-à-dire 6 équivalents de Cr^2Cl^2 pour 1 de nitrobenzol. On emploie de 9 à 12 équivalents de chlorure. On ferme le flacon, on agite violemment; la liqueur devient verte, de bleue qu'elle était, et une notable élévation de température se produit; en ouvrant le flacon, l'odeur caractéristique de la nitrobenzine a disparu.

Pour extraire l'aniline formée, j'ai employé deux procédés :

---

(1) Recoura, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 5.

1° *Extraction par l'éther.* — J'ai constaté expérimentalement qu'en traitant le liquide chromique par trois fois son volume d'éther, on pouvait enlever toute l'aniline dissoute ou en suspension dans le liquide. On évapore l'éther dans le vide, à basse température, et l'on a un résidu d'aniline.

2° *Distillation du produit sur de la chaux éteinte.* — On emploie un appareil analogue à celui qui sert aux dosages d'ammoniaque, et l'on reçoit dans l'eau le produit de la distillation. J'ai vérifié que, de cette manière, on recueillait intégralement l'aniline contenue dans le liquide chromique, sans production d'ammoniaque, et que l'action de la chaux à 100° sur la nitrobenzine ne donnait ni aniline ni ammoniaque. J'ai employé de préférence ce dernier mode d'extraction.

Dosage de l'aniline.

L'un quelconque des procédés d'extraction que je viens d'indiquer conduit à une solution aqueuse d'aniline; on y a dosé l'aniline par trois méthodes, revenant à des titrages volumétriques.

1° On additionne la solution aqueuse d'aniline d'un excès d'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, puis on sèche à l'étuve à 110°-120° pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, tout l'acide chlorhydrique en excès est chassé. On peut alors redissoudre le chlorhydrate d'aniline et y doser volumétriquement l'acide à l'aide d'une solution alcaline, et en présence de la phénolphtaléine. Ce procédé est un peu long, mais il conduit à des résultats très précis, pourvu qu'on y apporte les précautions indiquées.

2° *Dosage volumétrique par le rouge Congo* (1). —

(1) JULIUS, *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 49; 1888.

Le rouge Congo (naphtylsulfonate de sodium) est rouge en présence des bases et bleu devant les acides; l'aniline agit sur cet indicateur; on effectue le titrage à l'aide d'acide sulfurique normal ou demi-normal; l'emploi de cet indicateur exige une certaine habitude; je me suis bien trouvé d'un titrage comparatif effectué avec une solution contenant un poids connu d'aniline. On s'arrête à la même teinte dans les deux cas. M. Julius indique comme erreur possible 0,2 pour 100; c'est à peu près la limite que j'ai pu obtenir.

3° *Dosage volumétrique avec* Fe^2Cl^3 *comme indicateur.* — M. Schulze (1) a indiqué un moyen de titrage des bases pyridiques à l'aide de l'acide sulfurique et du perchlorure de fer comme indicateur. J'ai eu l'idée d'étendre ce procédé à l'aniline qui, elle aussi, précipite les sels ferriques en sesquioxyde de fer hydraté. On emploie quelques gouttes d'une solution de Fe^2Cl^3 à 5 pour 100, et l'on ajoute de l'acide sulfurique normal ou demi-normal, jusqu'à ce que le liquide soit devenu transparent et incolore. La seule précaution à prendre est de bien agiter et d'attendre une ou deux minutes avant de faire une nouvelle addition d'acide; il faut surtout observer ces précautions lorsqu'on titre une solution très étendue d'aniline.

L'emploi de ces procédés, que j'ai utilisés indifféremment pour mes dosages d'aniline, m'a fourni le résultat suivant :

En présence d'un grand excès de protochlorure de chrome, la nitrobenzine est transformée intégralement en aniline.

La réaction s'effectue presque instantanément et donne lieu à un grand dégagement de chaleur; elle peut être représentée par l'équation

$$C^{12}H^5.AzO^4 + 6Cr^2Cl^2 + H^2O^2 = C^{12}H^5.AzH^2 + 6Cr^2Cl^2O.$$

---

(1) SCHULZE, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 3391; 1887.

Le chlorure chromeux peut donc être employé dans une opération thermique pour transformer la nitrobenzine en aniline; l'état final de la liqueur est parfaitement déterminé. Il suffira d'employer une solution chromeuse contenant Cr^2Cl^2 pour 10^{lit}, car la chaleur d'oxydation a été mesurée par M. Recoura pour cette concentration.

Comme l'élimination de toute trace d'acide chlorhydrique complique la préparation du protochlorure de chrome, j'ai opéré en présence de cet acide ajouté en quantité plus que suffisante pour transformer l'aniline en chlorhydrate; d'ailleurs, le mélange d'une petite quantité de HCl dilué à une solution étendue de chlorure chromeux ne donne lieu à aucun phénomène thermique sensible.

Le protochlorure de chrome s'oxydant instantanément à l'air, on emploie une fiole parcourue pendant toute la durée de l'expérience par un courant d'azote pur et saturé d'humidité; on introduit d'avance dans la fiole une ampoule scellée, remplie d'azote et contenant un poids connu de nitrobenzine; on connaît aussi le poids du verre et l'on tient compte de sa masse en eau.

La fiole calorimétrique porte un tube de verre plongeant jusqu'au fond et muni extérieurement d'un robinet, qui met la fiole en communication avec un ballon jaugé de 250^{cc}. Ce ballon peut être rempli d'une solution de chlorure chromeux à un titre quelconque, mais connu, et une pression d'azote fait arriver le liquide dans la fiole. Celle-ci contient une quantité d'eau azotée, acidulée par HCl, calculée de façon à amener la liqueur chromeuse à la concentration (1 double équivalent $Cr^2Cl^2 = 10^{lit}$).

Toutes les opérations indiquées sont effectuées à l'aide d'un courant d'azote fourni par l'appareil continu de M. Berthelot et débarrassé de toute impureté par des laveurs à potasse, acide sulfurique et chlorure chromeux; immédiatement avant d'arriver aux appareils, le gaz traverse un grand flacon plein d'eau, de façon à le saturer

d'humidité et à compenser l'évaporation dans la fiole.

On a déterminé la masse en eau de la fiole par une expérience préalable, par exemple en mesurant la chaleur de dissolution de l'acétate de soude, successivement dans la fiole et dans un calorimètre ouvert. La seule précaution à prendre est d'utiliser une réaction qui dure plusieurs minutes, c'est-à-dire à peu près le même temps que l'action réductrice étudiée : la propagation de la chaleur dans une fiole n'est jamais instantanée, et l'on trouverait des valeurs en eau très différentes en employant une réaction instantanée ou une réaction se prolongeant cinq minutes, par exemple.

Les corrections de refroidissement ont été effectuées par la méthode de Pfaundler. La durée moyenne de chaque expérience était de six minutes, en agitant énergiquement la fiole, tenue, bien entendu, par une poignée de liège.

La réaction qui se produit peut être représentée par l'équation suivante

$$C^{12}H^{5}.AzO^{4}\,\text{liq.} + 6\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{dis.} + n\,HCl\,\text{dis.} + H^{2}O^{2}$$
$$= C^{12}H^{7}Az.HCl\,\text{dis.} + 6\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{dis. dans}\,(n-1)\,HCl : + Q^{Cal}.$$

Il est facile d'en tirer la chaleur de formation de l'aniline liquide à partir des éléments (carbone diamant); on sait, par les expériences de M. Berthelot, que la formation de la nitrobenzine, à partir des éléments, dégage $+4^{Cal},2$, et que

$$Cr^{2}Cl^{2}\,\text{dis.} + O\,\text{gaz} = Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{dis.} : + 50^{Cal},4 \quad (\text{Recoura}),$$
$$C^{12}H^{7}Az\,\text{liq.} + HCl\,\text{dis.} = C^{12}H^{7}Az.HCl\,\text{dis.} : + 7^{Cal},3\ (\text{Berthelot}),$$
$$H^{2}\,\text{gaz} + O^{2}\,\text{gaz} = H^{2}O^{2}\,\text{liq.} : + 69^{Cal}.$$

Par suite,

$$Q = 6 \times 50^{Cal},4 + 7^{Cal},3 + A - 4^{Cal},2 - 69^{Cal},$$
$$A = Q - 236^{Cal},5.$$

J'ai obtenu les nombres suivants :

Poids de nitrobenzol.	Chaleur dégagée.	A.
	Cal	Cal
0,4978.....	0,910	— 11,7
0,6534.....	1,196	— 12,4
0,8077.....	1,467	— 13,1
0,5299.....	0,964	— 12,8
0,7285.....	1,327	— 12,2

On en déduit comme valeur moyenne $A = -12^{Cal},4$. Ce nombre est en accord satisfaisant avec la valeur -13^{Cal}, déduite de la chaleur de combustion. Je conserverai néanmoins ce nombre -13^{Cal}, la méthode de la bombe calorimétrique présentant moins de corrections que le procédé de réduction que je viens de décrire.

CHAPITRE II.

COMPOSÉS AZOIQUES DE L'ANILINE.

L'azoxybenzol et l'azobenzol peuvent être considérés comme des termes de passage entre le nitrobenzol et l'aniline ; mais, si l'on veut passer de ces composés à un degré de réduction plus avancé, on constate que ces corps présentent une assez grande résistance aux agents réducteurs. Ainsi l'acide iodhydrique n'agit pas [Limpricht] (1). Quand une réduction a pu être obtenue, les résultats ont été divergents suivant l'agent employé, et suivant le milieu où s'effectuait la réaction. MM. Schmidt et Schultz (2) signalent un certain nombre de ces transformations, toutes incomplètes : ainsi le sulfhydrate d'ammoniaque donne avec l'azobenzol en solution alcoolique un bon rendement en hydrazobenzol (prép. d'Hofmann) ; au

(1) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 40; 1878.
(2) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1879, p. 483.

contraire, l'azoxybenzol dans les mêmes conditions ne donne que des traces de composés hydrazoïques.

Avec le chlorure d'étain en solution chlorhydrique, l'azoxybenzol alcoolique fournit surtout de l'aniline et des traces de benzidine. L'azobenzol dans les mêmes conditions produit peu d'aniline et surtout de l'hydrazobenzol, c'est-à-dire, finalement, de l'aniline et les deux diamidodiphényles.

Enfin, l'amalgame de sodium transforme partiellement l'azoxybenzol en azobenzol.

Toutes ces réductions ont lieu seulement en solution alcoolique.

L'action réductrice du chlorure chromeux peut être appliquée à la transformation des composés azoïques. Toutefois, il faut modifier légèrement la manière d'opérer, telle que je l'ai indiquée pour l'aniline; en effet, ces composés, même tamisés, ne sont pas attaqués par une solution aqueuse de protochlorure de chrome; on arrive, au contraire, à un résultat très net si l'on emploie une solution alcoolique.

L'azobenzol et l'azoxybenzol en solution alcoolique sont transformés intégralement en hydrazobenzol par une solution aqueuse neutre de chlorure chromeux.

On a caractérisé et dosé l'hydrazobenzol par sa transformation en chlorhydrates solubles sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et par sa transformation en azobenzol sous l'influence de l'oxygène à chaud.

La formation d'hydrazobenzol ne correspond à un équilibre stable qu'en liqueur neutre et à l'abri de l'air. Si, en effet, on abandonne la liqueur contenant l'hydrazobenzol au contact de l'air, on voit apparaître des paillettes rouges d'azobenzol et l'on y dose des quantités croissantes d'aniline. Cette altération ne se manifeste pas tant que l'on maintient une atmosphère inerte. Avec cette précaution, l'état final du système est parfaitement dé-

terminé, et la réaction peut servir à une mesure thermique.

On introduisait dans une ampoule un poids déterminé d'azobenzol finement pulvérisé; on lui ajoutait 25^{cc} d'alcool, de manière à tout dissoudre; on remplit d'azote et l'on ferme à la lampe. Comme l'on a déterminé préalablement la chaleur dégagée par la dissolution de 25^{cc} du même alcool dans une solution identique de protochlorure, il suffit de déduire cette quantité du nombre de calories obtenu dans l'expérience directe. On s'est assuré d'ailleurs que la précipitation de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol de leur solution alcoolique par l'eau ne donnait lieu qu'à un phénomène thermique négligeable; en effet, la précipitation par l'eau d'une solution azoïque alcoolique donne lieu très sensiblement au même dégagement de chaleur que la dilution d'une même quantité d'alcool. La correction due à l'alcool est assez élevée : elle est en moyenne de $+ 0^{Cal},481$ pour l'alcool qui m'a servi. Comme moyenne de plusieurs déterminations, j'ai trouvé, tous calculs faits,

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2\,\text{sol.} + 4\,Cr^2Cl^2\,\text{diss.} + H^2O^2\,\text{liq.} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol} + 4\,Cr^2Cl^2O\,\text{diss.}\ldots\ldots\ldots \quad + 133^{Cal},1$$

$$C^{24}H^{10}Az^2\,\text{sol.} + 2\,Cr^2Cl^2\,\text{diss.} + H^2O^2\,\text{liq.} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} + 2\,Cr^2Cl^2O\,\text{diss.}\ldots\ldots\ldots \quad + 56^{Cal},9$$

On en déduit

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2\,\text{sol.} + H^4\,\text{gaz} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} + H^2O^2\,\text{liq.} \quad + 69^{Cal},5$$

$$C^{24}H^{10}Az^2\,\text{sol.} + H^2\,\text{gaz} = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} \quad + 25^{Cal},1$$

Les chaleurs de combustion déterminées dans la première Partie de ce travail conduiraient aux nombres 69 pour l'azoxybenzol, et 25,7 pour l'azobenzol. L'accord peut être regardé comme satisfaisant.

Hydrazobenzol.

Il est impossible de transformer l'hydrazobenzol par réduction en aniline; si l'on fait agir une solution aqueuse de chlorure chromeux sur la solution alcoolique d'hydrazobenzol, on constate une très légère oxydation du chlorure venant de son action sur l'alcool, car les réactions colorées les plus sensibles ne manifestent pas trace d'aniline. J'ai procédé de la manière suivante : l'action du chlorure étant supposée terminée, j'ajoute HCl étendu qui transforme en sels de diamidodiphényle l'hydrazobenzol inaltéré, on précipite le chrome par la chaux et on filtre. Le liquide filtré contient du diamidodiphényle et de l'aniline, si elle s'est formée; à ce liquide on ajoute de l'éther et une goutte de chlorure de chaux. La benzidine seule, dans ces conditions, donne une solution éthérée jaune orange et un liquide aqueux jaune paille; l'aniline fournirait une solution éthérée rouge, un liquide aqueux bleu. J'ai constaté qu'une trace d'aniline ajoutée à de la benzidine présentait, dans les conditions précédentes, une solution aqueuse verdâtre d'un caractère très sensible; il m'a été impossible d'obtenir la moindre teinte verte dans les liquides provenant de l'action du chlorure chromeux sur l'hydrazobenzol.

Comme vérification, la distillation de la solution sur de la chaux donne un liquide dans lequel les réactions de M. Rosenstiehl ne décèlent aucune trace d'aniline.

Cette expérience confirme le fait déjà signalé de la résistance que présente l'hydrazobenzol aux agents réducteurs; la transformation en aniline ne s'effectue que par la distillation sèche ou par la potasse alcoolique, c'est-à-dire, que dans des circonstances qui répondent à une dislocation complète.

La *benzidine* traitée par le chlorure de chrome conduit au même résultat négatif, aussi bien en solution aqueuse qu'en solution alcoolique.

Il semble donc que la réduction de la nitrobenzine se puisse faire suivant deux modes différents, sans qu'il soit possible de passer de l'un à l'autre. Prenons $2^{éq}$ de nitrobenzine, $12\,Cr^2Cl^2$ et $2\,H^2O^2$ liquides ; nous pourrons avoir

$$\begin{aligned} &2\,C^{12}H^5.AzO^4\,\text{liq.} + 12\,Cr^2Cl^2\,\text{diss.} + 2\,H^2O^2\,\text{liq.} \\ &\quad = 2\,C^{12}H^7Az\,\text{liq.} + 12\,Cr^2Cl^2O\,\text{diss.}\ldots\ldots\ldots \quad + 432^{Cal},4 \end{aligned}$$

ou bien, par l'intermédiaire de l'azo et de l'azoxybenzol,

$$\begin{aligned} &2\,C^{12}H^5AzO^4\,\text{liq.} + 10\,Cr^2Cl^2\,\text{diss.} + H^2O^2\,\text{liq.} \\ &\quad = C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} + 10\,Cr^2Cl^2O\,\text{diss.}\ldots\ldots\ldots \quad + 369^{Cal},5 \end{aligned}$$

L'hydrazobenzol est le dernier terme que nous puissions atteindre, bien que $2\,Cr^2Cl^2$ soient encore disponibles.

Cette résistance de l'hydrazobenzol au dédoublement peut se comprendre si l'on se reporte aux données thermiques : en effet, la transformation de l'hydrazobenzol en aniline par la fixation de H^2 donne

$$C^{24}H^{12}Az^2\,\text{sol.} + H^2\,\text{gaz} = 2\,C^{12}H^7Az\,\text{liq.}\ldots + 30^{Cal};$$

la transposition moléculaire qui nous fait passer de l'hydrazobenzol au diamidodiphényle donne :

$$\begin{aligned} &(C^{12}H^5 - AzH - AzH - C^{12}H^5)\,\text{sol.} \\ &\quad = (C^{12}H^4 - AzH^2)^2\,\text{sol.}\ldots\ldots\ldots \quad + 38^{Cal},3 \end{aligned}$$

La fixation d'hydrogène serait accompagnée d'une dislocation de la molécule : elle se produit sous l'action de la chaleur; on sait, en effet, que vers 120° l'hydrazobenzol

se transforme en azobenzol et aniline (Hofmann). Au contraire, la transposition moléculaire donne un composé de condensation analogue et peut s'effectuer à la température ordinaire; l'action de l'acide qui la détermine donne lieu à un dégagement de chaleur supplémentaire.

Nous voyons donc que l'on n'arrive pas au même résultat en traitant 1 équivalent de nitrobenzine, soit immédiatement par un grand excès de protochlorure de chrome, soit d'abord par 5 équivalents, puis par un grand excès. Dans le premier cas, nous arriverons, en milieu acide, au chlorhydrate d'aniline; dans le deuxième cas, nous obtiendrons les sels de diamidodiphényle.

On peut remarquer, toutefois, que le système qui se produit avec une quantité illimitée de réducteur correspond au maximum thermique. Soit, en effet, un grand excès de chlorure réagissant en milieu acide sur 2 équivalents de nitrobenzine, d'après les données thermiques connues,

$$2\,C^{12}H^{5}AzO^{4}\,\text{liq.} + 12\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{dis.} + 2\,HCl\,\text{dis.} + 2\,H^{2}O^{2}\,\text{liq.}$$
$$= 2(C^{12}H^{7}AzHCl)\,\text{diss.} + 12\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss.}\ldots\ldots\ldots + 447^{Cal}$$
$$2\,C^{12}H^{5}AzO^{4}\,\text{liq.} + 10\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{dis.} + 2\,HCl\,\text{dis.} + H^{2}O^{2}\,\text{liq.}$$
$$= C^{24}H^{12}Az^{2}\,2\,HCl\,\text{diss.} + 10\,Cr^{2}Cl^{2}O\ldots\ldots\ldots\ldots + 416^{Cal}$$

La production de chlorhydrate d'aniline correspond à un plus grand dégagement de chaleur : c'est elle que l'on observe dans l'expérience.

CHAPITRE III.

TRANSFORMATIONS DE LA NITROBENZINE SOUS L'ACTION DE QUANTITÉS CROISSANTES DE RÉDUCTEUR.

D'après ce qui précède, on voit que l'on peut transformer la nitrobenzine, soit directement en aniline, soit d'abord en azoxybenzol ou azobenzol, puis en hydrazobenzol ou benzidine. Ces réductions, effectuées sous l'in-

fluence du chlorure chromeux, peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$(\mathrm{I})\left\{\begin{array}{ll} 2\,C^{12}H^{5}AzO^{4}\,\text{liq.} + 12\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{diss.} + 2\,H^{2}O^{2}\,\text{liq.} & \\ \quad = 2\,C^{12}H^{7}Az\,\text{liq.} + 12\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss}\ldots\ldots\ldots & +\,432{,}4^{\text{Cal}} \end{array}\right.$$

$$(\mathrm{II})\left\{\begin{array}{ll} 2\,C^{12}H^{5}AzO^{4}\,\text{liq.} + 6\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{diss.} & \\ \quad = C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}\,\text{sol.} + 6\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss}\ldots\ldots & +\,236{,}9 \\ 2\,C^{12}H^{5}AzO^{4}\,\text{liq.} + 8\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{diss.} & \\ \quad = C^{24}H^{10}Az^{2}\,\text{sol} + 8\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss}\ldots\ldots\ldots & +\,312 \\ C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}\,\text{sol.} + 4\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{diss.} + H^{2}O^{2}\,\text{liq.} & \\ \quad = C^{24}H^{12}Az^{2}\,\text{sol.} + 4\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss}\ldots\ldots\ldots & +\,132{,}6 \\ C^{24}H^{10}Az^{2}\,\text{sol.} + 2\,Cr^{2}Cl^{2}\,\text{diss.} + H^{2}O^{2}\,\text{liq.} & \\ \quad = C^{24}H^{12}Az^{2}\,\text{sol.} + 2\,Cr^{2}Cl^{2}O\,\text{diss}\ldots\ldots\ldots & +\,57{,}5 \end{array}\right.$$

On devait se demander si ces réactions pouvaient être effectuées séparément, en mettant en présence la quantité théoriquement nécessaire de chlorure chromeux, ou si elles se produiraient simultanément en donnant lieu à des équilibres.

J'ai essayé de décider cette question, en opérant d'abord avec une liqueur neutre, ensuite avec une liqueur contenant un excès d'acide.

I. — *Liqueur neutre.*

La méthode que j'ai employée est la suivante.

A l'aide de l'appareil décrit précédemment pour déterminer la chaleur de formation de l'aniline en réduisant la nitrobenzine, j'ai étudié les quantités de chaleur dégagées par l'action de 1, 2, ..., 10 équivalents de $Cr^{2}Cl^{2}$ sur 1 de nitrobenzol. Le titre du chlorure étant connu, il suffisait de peser dans l'ampoule un poids convenable de nitrobenzol. Soient Q_1, Q_2, ..., Q_{10} les quantités de chaleur ainsi mesurées.

Le liquide extrait de la fiole calorimétrique est traité par un excès d'acide sulfurique dilué. Je transforme ainsi

l'aniline en sulfate et l'hydrazobenzol en sulfate de diamidodiphényle. La liqueur est alors épuisée par l'éther exempt d'alcool, qui ne dissout pas les sulfates formés, mais rassemble la nitrobenzine non attaquée, l'azobenzol et l'azoxybenzol; j'obtiens ainsi deux solutions : l'une aqueuse, que je désigne par A, retient les sulfates d'aniline et de diamidodiphényle; l'autre, B, éthérée, contient la nitrobenzine inattaquée, l'azoxybenzol et l'azobenzol.

Traitement de la solution A. — La liqueur est distillée sur de la chaux éteinte. J'ai vérifié que dans ces conditions l'aniline était entraînée totalement; quant au diamidodiphényle, une très petite quantité seulement peut être entraînée. Le liquide distillé est additionné de rouge Congo et titré à l'acide sulfurique demi-normal; si l'on aperçoit un trouble dans le liquide, c'est qu'il contenait de la benzidine (le sulfate de cette base est tout à fait insoluble); il suffit alors de filtrer et de redistiller sur de la chaux le sulfate d'aniline dissous, puis de répéter le titrage. En général, on n'est pas obligé de faire cette double opération; la benzidine n'est entraînée qu'accidentellement, lorsque l'ébullition est trop violente. On détermine ainsi la quantité d'aniline formée.

On laisse refroidir le résidu de la distillation, chaux, sulfate de chaux, benzidine et sesquioxyde de chrome, et on l'épuise par l'éther lavé. En général, deux traitements suffisent pour que l'éther ne donne plus de coloration sensible avec le chlorure de chaux; la solution éthérée est évaporée et le résidu repris par HCl en grand excès.

On évapore une seconde fois au bain-marie; on obtient ainsi du dichlorhydrate de diamidodiphényle que l'on sèche à l'étuve à 120°, de manière à enlever toute trace d'acide en excès; on titre ensuite volumétriquement l'acide contenu dans le sel, en présence de la phénolphtaléine.

Ces opérations fournissent les quantités d'aniline et d'hydrazobenzol formées; on en déduit aisément les poids

de nitrobenzine équivalents et, par suite, les fractions x et y d'équivalent de nitrobenzine qui auraient été réduites à l'état d'aniline et d'hydrazobenzol, si l'on était parti d'un équivalent de nitrobenzol.

Traitement de la solution éthérée B. — L'éther est évaporé avec ménagements à la plus basse température possible, de manière à éviter l'entraînement de nitrobenzine; il convient d'employer une fiole et non une capsule, de façon qu'aucun grimpement ne se produise. Le résidu est repris par l'alcool faible, et cette solution alcoolique est traitée par un grand excès de chlorure chromeux acide. Dans ces conditions, j'ai montré que la nitrobenzine se transformait en chlorhydrate d'aniline et que les azoïques étaient changés en sels de diamidodiphényle. On reproduit sur la liqueur, après réduction, les traitements que l'on a fait subir au liquide A, et l'on obtient aisément la fraction v de nitrobenzine non attaquée et la somme $z + u$ des fractions qui ont fourni de l'azobenzol et de l'azoxybenzol, ces fractions se rapportant à 1^{éq} de nitrobenzine.

Ceci posé, on connaît par les chaleurs de combustion ou par des expériences directes citées plus haut les quantités de chaleur mises en jeu par la transformation de 1^{éq} de nitrobenzine en azoxybenzol, azobenzol, hydrazobenzol, aniline, sous l'influence réductrice du protochlorure de chrome dissous :

1^{éq} de nitrobenzine liquide transformé en	Chaleur dégagée.	
	Cal	
Azoxybenzol solide.....	+ 118,5	q_4
Azobenzol solide.....	+ 156	q_3
Hydrazobenzol solide....	+ 184,7	q_2
Aniline liquide.....	+ 216,2	q_1

Or, j'ai déterminé pour chaque valeur de n la quantité

de chaleur Q_n dégagée par la réaction de n, équivalent de Cr^2Cl^2 sur $1^{éq}$ de nitrobenzol.

On a donc l'équation

$$(1) \qquad q_1 x + q_2 y + q_3 z + q_4 u = Q_n$$

et l'identité

$$(2) \qquad x + y + z + u + v = 1.$$

On a déterminé par le procédé indiqué plus haut x, y, v et $z + u$; ces deux équations donneront z et u.

La méthode que je viens de décrire est d'une grande complication pratique; le traitement du liquide éthéré que j'ai désigné par B est surtout minutieux et long, si l'on veut éviter les pertes. Avant de m'arrêter à ce procédé, j'ai essayé diverses réactions pour séparer l'azobenzol et l'azoxybenzol de la nitrobenzine non attaquée, qui les dissout. Aucun dissolvant ne peut être employé; j'ai tenté l'attaque du mélange par l'acide chlorhydrique fumant en tube scellé. Dans ces conditions, la nitrobenzine n'est pas altérée, l'azo et l'azoxybenzol sont changés en chlorhydrate de diamidodiphényle. Mais cette réaction n'est pas complète; il se produit en même temps une matière résineuse rose violacée, soluble dans la benzine, en quantité assez faible, mais variable d'une expérience à l'autre suivant une loi inconnue. Ceci rend impossible toute espèce de dosage par ce moyen.

J'ai appliqué la méthode indiquée à des poids de nitrobenzine compris entre $0^{gr},6$ et 2^{gr}, pour abréger les traitements et éviter, dans l'opération calorimétrique, une élévation de température trop considérable.

Je donnerai les nombres obtenus en même temps que ceux relatifs au traitement en liqueur acide : le rapprochement de ces deux séries conduit, en effet, à un certain

nombre de considérations que j'exposerai un peu plus tard.

II. — *Liqueur acide.*

L'acide employé était HCl dilué ($1^{éq} = 2^{lit}$). Le procédé opératoire est le même que précédemment; la seule complication est qu'il faut mettre en œuvre une plus grande quantité d'éther pour les extractions, car le rendement en benzidine est beaucoup plus élevé qu'en liqueur neutre. Comme dans le cas précédent, j'ai déterminé pour chaque valeur de n la chaleur dégagée Q_n par l'action de $n\,Cr^2Cl^2$ sur $1^{éq}$ de nitrobenzine. Un calcul analogue et des opérations identiques à celles qui ont été indiquées conduisent à la connaissance des fractions d'équivalent de nitrobenzine transformées en aniline, diamidodiphényle, azoxybenzol ou azobenzol.

Voici les nombres obtenus; ils représentent les fractions d'équivalent de nitrobenzol :

I. — 1^éq *de nitrobenzine traité par* $n\,Cr^2Cl^2$ *en liqueur neutre.*

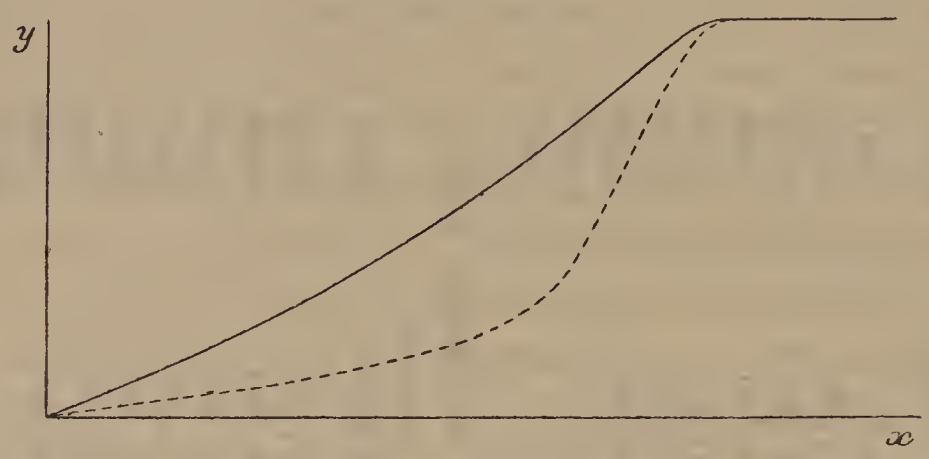
n	Aniline.	Hydrazobenzol.	Azoxybenzol.	Azobenzol.	Nitrobenzine non altérée.	Total.	Chaleur dégagée pour 1^éq. Cal
1,5	0,127	0,013	0,039	0,006	0,81	0,995	+ 35,5
2	0,162	0,016	0,058	0,014	0,741	0,991	+ 47,02
3	0,272	0,021	0,100	0,023	0,573	0,989	+ 78,13
4	0,392	0,023	0,137	0,024	0,416	0,992	+ 108,9
5	0,500	0,024	0,165	0,023	0,291	0,993	+ 135,5
6	0,618	0,020	0,182	0,021	0,149	0,990	+ 162,1
7	0,814	0,005	0,134	0,008	0,027	0,988	+ 194
8	0,99	»	0,008	»	»	0,998	+ 214,9
9	1,00	»	»	»	»	1,00	+ 217,1

II. — 1^éq *de nitrobenzol traité par* $n\,Cr^2Cl^2$ *en liqueur acide.*

n.	Aniline.	Benzidine.	Azoxybenzol.	Azobenzol.	Nitrobenzol non altéré.	Total.	Chaleur dégagée pour 1^éq. Cal
1,5	0,022	0,113	0,075	0,012	0,767	0,989	+ 39,2
2	0,055	0,156	0,093	0,019	0,655	0,991	+ 58,8
3	0,087	0,228	0,141	0,031	0,501	0,998	+ 96,7
4	0,133	0,310	0,182	0,038	0,327	0,990	+ 121,7
5	0,183	0,371	0,199	0,032	0,202	0,987	+ 146,6
6	0,271	0,379	0,202	0,028	0,111	0,991	+ 167,7
7	0,644	0,213	0,103	0,007	0,025	0,992	+ 201,6
8	0,99	»	0,007	»	»	0,997	+ 222,13
9	1,00	»	»	»	»	00'1	+ 224,4

Je joins à ces nombres les courbes représentatives pour l'aniline dans les deux cas, et pour l'hydrazobenzol et le diamidodiphényle. Elles ont été construites en prenant des

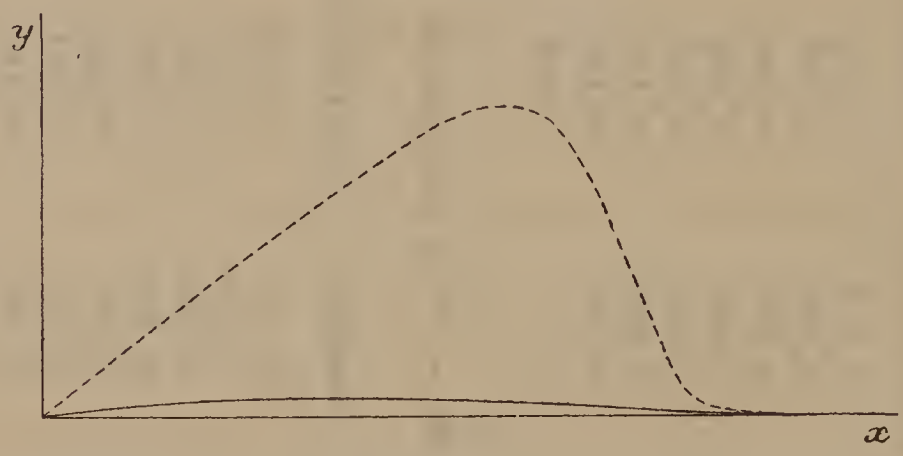
Fig. 1.



Rendement en aniline.

abscisses proportionnelles à n et des ordonnées proportionnelles aux fractions de nitrobenzol transformées en les

Fig. 2.



Rendement en hydrazobenzol ou en diamidodiphényle.

produits correspondants. Le trait plein se rapporte au cas d'une liqueur neutre ; le pointillé à celui d'un milieu acide.

Nous ferons les remarques suivantes :

1° Les courbes représentatives sont toutes asymptotes à une droite, qui est soit l'axe des x, soit une parallèle à

cet axe. Cela veut dire que la transformation intégrale de la nitrobenzine en aniline n'est possible qu'avec une quantité infinie de chlorure chromeux; mais on peut prendre la proportion de produits accessoires aussi faible qu'on le voudra. Au point de vue pratique, on voit que pour les valeurs de n supérieures à 9 les produits accessoires ne sont plus dosables. Je rappelle que, dans mes expériences sur la transformation de la nitrobenzine en aniline, j'ai employé de 9 à 15 Cr^2Cl^2 pour $1^{éq}$ de nitrobenzine; les résultats obtenus sont donc corrects.

2° La quantité de nitrobenzine transformée en aniline en liqueur neutre croît presque linéairement jusqu'à la valeur $n = 6$, qui correspond théoriquement à une réduction complète; au delà, l'accroissement est plus rapide. Ce changement est bien plus sensible en liqueur acide; en effet, la courbe coïncide presque avec la droite de transformation complète pour $n = 9$, et, pour $n = 6$, la fraction changée en aniline est seulement 0,27.

3° Tous les produits accessoires présentent un maximum de rendement vers $n = 6$, puis ils subissent une chute très rapide, pour devenir indosables avec $n = 9$. Ce phénomène est surtout marqué pour le diamidodiphényle.

4° Les dégagements de chaleur obtenus dans la série II sont plus grands que les termes correspondants de la série I.

Ceci explique que l'équilibre soit différent en liqueur acide et en liqueur neutre. Le système tendant au maximum thermique, il peut se faire que, avec une quantité de réducteur insuffisante pour produire une transformation complète, ce maximum soit atteint, non par l'attaque d'une fraction déterminée de nitrobenzine et sa réduction en aniline, mais par la production d'une quantité moindre d'aniline et par l'attaque d'une quantité plus considérable de nitrobenzine, donnant lieu à des produits intermédiaires.

L'examen des Tableaux I et II nous montre, en effet, qu'en liqueur acide il reste une fraction moindre de nitrobenzol inaltéré.

Pour étudier de plus près le phénomène, supposons que nous traitions $1^{éq}$ de nitrobenzol par $4^{éq}$ de Cr^2Cl^2 en liqueur neutre, il se produit un certain équilibre correspondant au plus grand dégagement de chaleur possible et transformant 0,392 en aniline et 0,023 en hydrazobenzol; mais nous pouvons arriver à un autre résultat. En effet, concevons que nous transformions seulement 0,133 en aniline et 0,282 en hydrazobenzol. Comme il faut seulement $5Cr^2Cl^2$ pour obtenir l'hydrazobenzol, au lieu de $6Cr^2Cl^2$ pour avoir l'aniline, nous pourrons transformer une fraction plus considérable de nitrobenzine, et si alors nous ajoutons de l'acide chlorhydrique, la transformation de l'hydrazobenzol en sel de diamidodiphényle compense, et au delà, la différence qui existe entre la chaleur dégagée pour le changement en chlorhydrate d'aniline et le changement en hydrazobenzol.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce raisonnement de la production d'une plus grande quantité de produits azoïques en liqueur acide; ce sera un nouvel appoint à la chaleur de transformation en hydrazobenzol.

5° Lorsque la quantité de chlorure chromeux dépasse la proportion théoriquement nécessaire à une transformation complète en aniline, les produits accessoires s'éliminent rapidement. Or nous avons vu que ces produits, azoxybenzol, azobenzol, hydrazobenzol ou benzidine, ne peuvent en aucun cas être ramenés directement à l'état d'aniline; il faut donc admettre que la réaction n'a pas lieu par degrés successifs, mais que le sens de cette transformation se détermine immédiatement d'après la quantité excédante de protochlorure de chrome. Comme dans tous les équilibres chimiques, il existe un des éléments dont la présence a une influence prédominante; dans le cas qui nous

occupe, le chlorure de chrome peut amener à une réaction pratiquement complète.

Nous arrivons donc à la conclusion suivante : En présence d'une quantité illimitée de chlorure chromeux, la nitrobenzine est transformée d'une façon intégrale en aniline, système qui correspond au plus grand dégagement de chaleur possible, aussi bien en liqueur neutre qu'en liqueur acide.

Avec une quantité limitée de chlorure, il se produit un système mixte, comprenant l'aniline et tous les produits intermédiaires; les proportions de ces corps sont modifiées par la présence d'un acide, de façon à tendre au maximum thermique.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, j'ai réalisé un procédé simple pour la combustion des matières volatiles ou altérables dans la bombe calorimétrique.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion d'un certain nombre d'amines et de composés azoïques. Je réunirai plus loin les données thermiques que j'en déduis.

J'ai appliqué ces constantes thermiques à l'examen des cas d'isomérie que présentaient ces amines et aux transpositions moléculaires entre la méthylaniline et la toluidine d'une part, l'hydrazobenzol et la benzidine d'autre part; j'ai réalisé directement cette dernière transformation dans le calorimètre.

J'ai mesuré les nombres relatifs à la formation et à la dissolution des chlorhydrates de benzidine, et étudié la décomposition de ces sels dans l'eau; j'ai utilisé une méthode calorimétrique et indiqué un procédé analytique.

Dans la deuxième Partie, j'ai montré que les propriétés réductrices du protochlorure de chrome pouvaient être utilisées pour la transformation de la nitrobenzine en aniline, des composés azoïques en hydrazobenzol.

J'ai généralisé et étendu à l'aniline un procédé de dosage des bases pyridiques.

Une expérience directe m'a fait connaître la chaleur mise en jeu par la transformation de la nitrobenzine en aniline; j'en ai tiré une valeur de la chaleur de formation de l'aniline.

La même réaction m'a permis de transformer l'azobenzol et l'azoxybenzol en hydrazobenzol et de vérifier les données thermiques déduites des chaleurs de combustion.

Enfin, j'ai étudié les équilibres qui se produisent dans la réduction incomplète de la nitrobenzine; j'ai indiqué un procédé qui permet de séparer les composés azoïques de l'aniline et de la nitrobenzine et de doser ces divers produits.

Je réunis ici les principales données thermiques déterminées dans ce travail.

I. — *Chaleurs de formation à partir des éléments.*

		Cal
$C^{12}H^{7}Az$.	Aniline liquide.....	— 13
$C^{14}H^{9}Az$.	Toluidine ortho liquide.	+ 3,8
»	» méta liquide..	+ 2,9
»	» para solide...	+ 9,7
»	Benzylamine (mono) liq.	— 0,1
»	Méthylaniline (mono) liq.	— 5,5
$C^{24}H^{10}Az^{2}$.	Azobenzol solide.....	— 82,8
$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}$.	Azoxybenzol solide.....	— 57,1
$C^{24}H^{12}Az^{2}$.	Hydrazobenzol solide...	— 57,1
$C^{12}H^{8}Az^{2}$.	Phénylhydrazine.....	+ 34,2
$C^{24}H^{12}Az^{2}$.	Benzidine.....	— 18,8
»	Diphényline.....	— 20,7

II. — *Données thermiques diverses.*

Chaleur spécifique de l'aniline entre 150° et 14°.....	+ 0,464
Chaleur de volatilisation moléculaire de l'aniline.....	Cal + 8,6

	Cal
Chlorhydrate de phénylhydrazine sol. $C^{12}H^{8}Az^{2}$ liq. + HCl gaz.....	+ 32,2
Dichlorhydrate de benzidine solide $C^{24}H^{12}Az^{2}$ sol. + 2HCl gaz.....	+ 48,9
Monochlorhydrate de benzidine solide $C^{24}H^{12}Az^{2}$ sol. + HCl gaz.....	+ 27

III. — *Transformations isomériques.*

	Cal
Méthylaniline liq. en paratoluidine sol.	+ 15,2
Hydrazobenzol sol. en benzidine sol...	+ 38,3

RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES CORPS CRISTALLISÉS;

PAR M. JACQUES CURIE.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

CONDUCTIBILITÉ DE DIVERS CRISTAUX.

LOIS DU PHÉNOMÈNE.

J'ai donné au début de ce travail une définition de la conductibilité qui permet de suivre l'intensité variable du courant de charge. Je rappellerai que je nomme *conductibilité au temps t le quotient de l'intensité du courant de charge, audit instant, par la force électromotrice extérieure.* Je suppose que celle-ci a été établie brusquement au temps zéro.

Les intensités des courants de charge sont soumises aux lois suivantes :

1° LOI DE PROPORTIONNALITÉ AUX FORCES ÉLECTROMOTRICES. — *Les ordonnées de la courbe des intensités du*

courant de charge en fonction du temps sont rigoureusement proportionnelles à la force électromotrice.

J'ai vérifié cette loi d'une façon très précise pour un grand nombre de substances et pour des forces électromotrices variant de 1 à 300 volts.

2° Loi des épaisseurs. — *Pour une même force électromotrice, les ordonnées de la courbe des intensités du courant de charge sont en raison inverse de l'épaisseur de la lame diélectrique.*

Cette loi est difficile à vérifier, parce que deux échantillons d'une même substance ne sont jamais semblables, même avec des épaisseurs identiques. Toutefois, en faisant une série d'expériences sur une même plaque qu'on amincit au tour d'optique, on arrive à des vérifications satisfaisantes.

Ces deux lois donnent le droit de calculer pour chaque échantillon la courbe des *conductibilités spécifiques* en fonction du temps compté à partir de l'établissement de la force électromotrice.

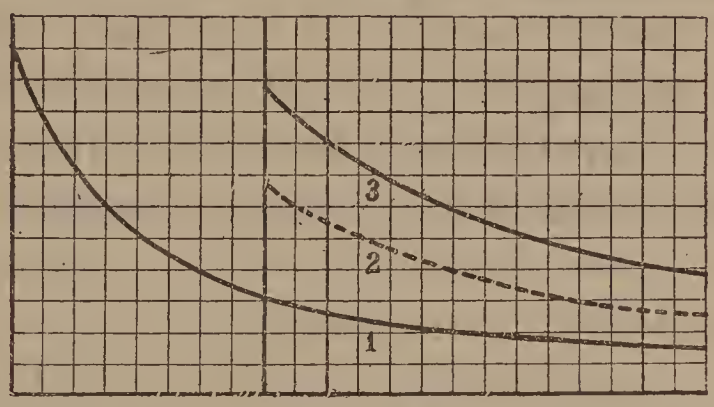
3° Loi de superposition. — *Chaque variation de force électromotrice entre les deux faces de la lame agit comme si elle était seule.*

C'est-à-dire que les ordonnées de la courbe des intensités du courant résultant en fonction du temps sont données par la somme des ordonnées des courbes des intensités de courant correspondant aux diverses variations de la force électromotrice, chaque variation de la force électromotrice ajoutant à la courbe précédente sa propre courbe, c'est-à-dire celle qu'elle produirait si elle agissait seule.

On peut se rendre compte facilement de cette loi sur la courbe théorique (*fig.* 1); les abscisses représentent les temps; les ordonnées, les intensités du courant de charge.

Supposons que la courbe (1) représente l'intensité du courant de charge en fonction du temps et correspondant à une certaine force électromotrice établie au temps 0. Supposons qu'au temps t on ajoute une nouvelle force électromotrice, qui, agissant seule, donnerait une suite

Fig. 1.



Loi de superposition : 1, première charge; 2, deuxième charge seule (action supposée); 3, action résultante (réelle).

d'intensités de courant représentée par la courbe (2); on obtiendra en réalité, à partir du temps t, la courbe (3), formée à chaque instant par la somme algébrique des ordonnées des courbes (1) et (2).

Cette loi explique parfaitement l'existence du courant de décharge qui se produit lorsque l'on supprime au bout d'un certain temps de charge la force électromotrice. Tout se passe comme si deux forces électromotrices égales et contraires avaient été établies à des instants différents. La somme algébrique des intensités qu'aurait données chacune de ces forces électromotrices séparément fournit pour chaque instant l'intensité du courant de décharge.

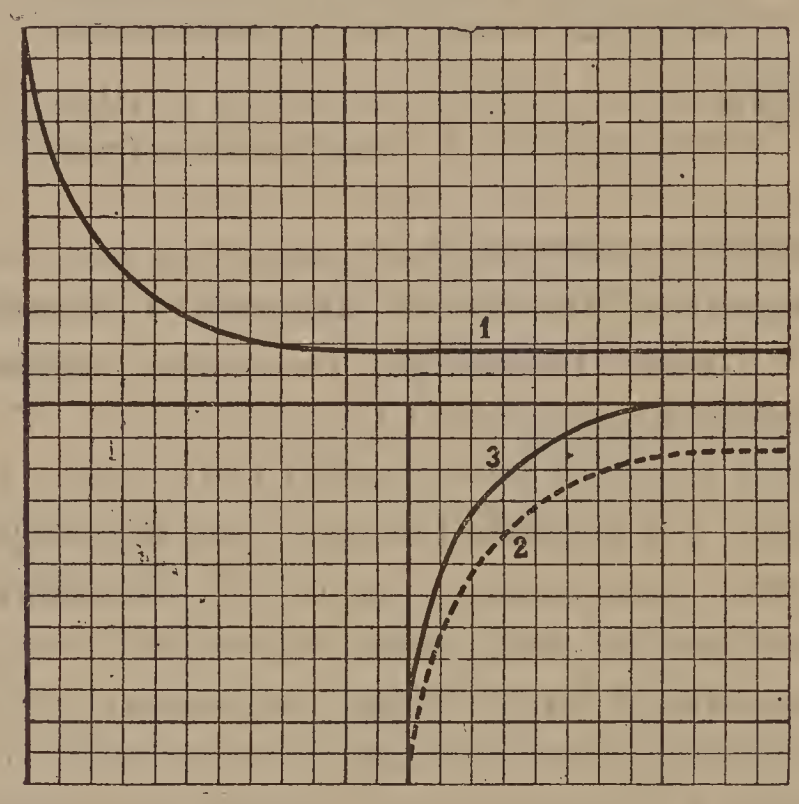
Quand le courant de charge s'éteint complètement, la courbe des intensités du courant de décharge après charge complète est identique avec la courbe de charge (changée de signe).

Quand le courant de charge devient constant, en ajoutant l'intensité finale à chaque valeur de l'intensité du

courant de décharge (changée de signe), on retrouve identiquement la courbe de charge. C'est ce dont on peut se rendre compte facilement par la courbe théorique (*fig.* 2); les abscisses représentent les temps; les ordonnées, les intensités positives ou négatives des courants.

La courbe (1) représente la courbe de charge qui est supposée se terminer ici par une conductibilité constante. Au temps t on décharge, et il se produit réellement la courbe de décharge (3); si, à chaque ordonnée de cette courbe, on ajoute l'intensité finale du courant de charge, on obtient la courbe (2), qui est identique à celle de charge.

Fig. 2.



Loi de décharge : 1, courbe de charge; 2, courbe inverse au temps t (action supposée); 3, courbe de décharge (réelle).

On pourra voir plus loin, sur un grand nombre de courbes représentant les expériences faites sur divers corps, de nombreuses vérifications de cette loi de superposition. Sur ces courbes, des points simples marqués donnent les intensités du courant mesurées pendant la charge, après

différents temps comptés à partir du début. Des points marqués par une petite croix donnent les valeurs de (— courant de décharge + intensité finale du courant de charge), les temps correspondants étant comptés à partir du début de la décharge supposée faite au temps o. Les points simples et les croix se trouvant toujours sur une même courbe, la loi de superposition est constamment vérifiée.

Lorsqu'on décharge avant d'avoir atteint une limite définitive, c'est-à-dire avant d'avoir atteint soit l'extinction du courant de charge, soit une conductibilité constante, on prend la valeur de l'intensité finale en la supposant constante pour calculer la quantité (— décharge + intensité finale). Il est possible et légitime d'agir ainsi; car, ainsi qu'on peut le voir sur les *fig.* 3 et 11, représentant les conductibilités d'un quartz et d'un mica en fonction du temps, au bout d'un certain temps, l'intensité, bien qu'elle tende toujours vers zéro, est devenue suffisamment constante pour qu'on puisse la considérer comme exactement telle, pendant un certain temps, auprès des valeurs plus fortes et rapidement décroissantes du début des courbes.

J'ai aussi vérifié directement la loi de superposition en ajoutant à un moment donné de la charge une force électromotrice de même sens que la première, comme dans les courbes théoriques (*fig.* 1).

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES EXPÉRIENCES.

Je citerai peu de nombres expérimentaux au courant des descriptions. Je les remplacerai par des courbes à points cotés. Il est impossible, en effet, de se rendre compte sur une série de valeurs numériques des lois de variation, tandis que les courbes les rendent évidentes aux yeux. Les valeurs des *conductibilités spécifiques c* repré-

sentées sur les courbes (soit en c et t, soit en log c, log t) sont toujours calculées en unités absolues électrostatiques. On peut donc toujours facilement retrouver la valeur numérique correspondant à tel point. On trouvera néanmoins dans ce Mémoire quelques Tableaux numériques relatifs aux conductibilités.

La courbe la plus directe, celle par laquelle il paraîtrait naturel de représenter les valeurs des conductibilités, serait une courbe dont les coordonnées seraient proportionnelles à c et t.

Mais on peut difficilement, sur une telle courbe, représenter les expériences un peu longues sans sacrifier complètement le début des courbes, qui cependant constitue souvent la partie la plus intéressante. C'est ce dont on peut se rendre compte sur la *fig.* 3, dans laquelle les abscisses représentent les temps, et les ordonnées, les conductibilités calculées en valeurs absolues. Cette courbe est celle donnée par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe optique. On voit qu'on ne distingue guère que deux portions de courbes presque droites, voisines l'une de l'axe des c, l'autre d'une parallèle à l'axe des t, et pourtant cette courbe ne représente que trois heures de charge. De plus, on juge très mal de ce qui se passe; ainsi, sur cette courbe, la conductibilité paraît être constante ou tendre à le devenir, tandis qu'en réalité elle baisse jusqu'à zéro.

A cette même échelle, la conductibilité du mica serait représentée par un simple point à l'origine. A une échelle beaucoup plus grande (*fig.* 11), la conductibilité du mica donne une courbe qui tend à se confondre avec les axes coordonnés.

J'ai le plus souvent représenté les expériences par des courbes dans lesquelles les abscisses représentent $\log t$ *et les ordonnées* $\log c$, c étant calculé en unités absolues.

Ce mode de représentation a des propriétés tout à fait inverses du précédent; il donne une grande extension au

début et une importance d'autant plus faible aux intervalles de temps qu'ils sont plus éloignés du début. Ainsi, la première minute tient sur les courbes un espace plus grand que la deuxième heure, un beaucoup plus grand que le deuxième jour et ainsi de suite.

Ce qui donne un intérêt particulier à ce mode de représentation, c'est que, ainsi qu'on pourra en juger, les courbes en $\log c$, $\log t$ sont fréquemment des droites et que, par conséquent, elles peuvent être traduites par des formules de la forme

$$\log c = \log a - n \log t,$$

a et n étant deux constantes.

Il en résulte que, dans ces cas, la loi de variation des intensités en fonction du temps est simple et peut être représentée par une formule hyperbolique

$$c = \frac{a}{t^n}.$$

On peut remarquer que, dans la courbe hyperbolique représentée par cette formule, l'aire de la courbe représente les quantités d'électricité. En supposant, ce qui est du reste tout à fait improbable, que la loi se continue en deçà et au delà des limites de temps dans lesquelles ont eu lieu les observations, on arrive à des résultats rationnels ; n est, en effet, toujours positif, les quantités d'électricité comptées à partir de l'axe des c jusqu'à une certaine ordonnée sont donc finies, et celles comptées à partir d'une certaine ordonnée deviennent infinies avec le temps, bien que l'intensité du courant tende vers zéro.

Il convient de dire que, pour les premières secondes, l'exactitude des mesures est moindre que pour des temps plus éloignés du début : 1° parce que les intensités varient avec rapidité ; 2° parce que, quand on fait une mesure durant un certain nombre de secondes et qu'on en déduit

la conductibilité, on ne sait pas exactement à quel temps t il faut rapporter la valeur trouvée. Je l'ai rapportée à la moyenne de temps de la mesure, mais cela n'est pas tout à fait exact pour les courbes qui varient très vite.

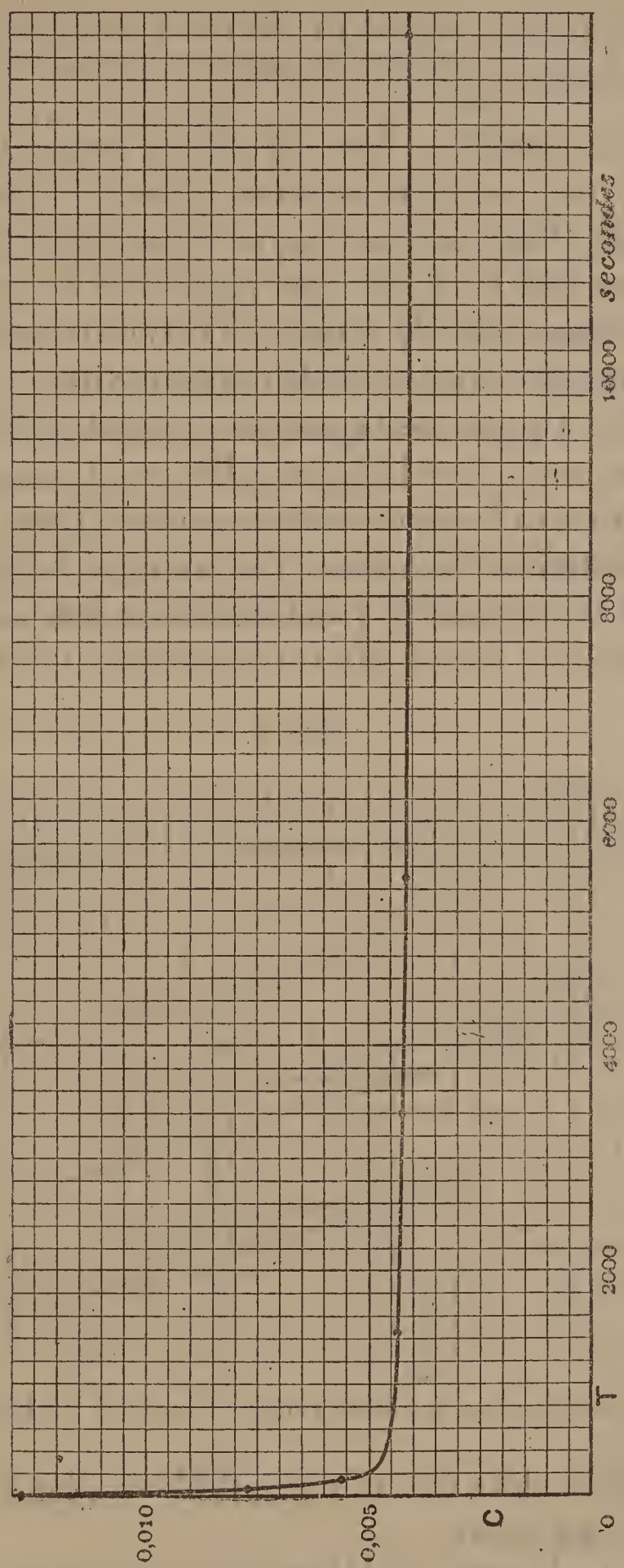
Les conductibilités spécifiques sont exprimées dans ce travail en unités C.G.S. électrostatiques; il suffirait de diviser 9×10^{11} par les valeurs trouvées pour avoir les résistances spécifiques correspondantes en ohm-centimètres.

CONDUCTIBILITÉ DU QUARTZ.

Le quartz est une substance des plus curieuses au point de vue de la conductibilité; les plaques parallèles à l'axe constituent un des meilleurs condensateurs diélectriques qui existent; à la température ordinaire, leur conductibilité suivant une direction normale à l'axe est presque nulle. Les plaques perpendiculaires à l'axe sont au contraire douées d'une conductibilité suivant la direction parallèle à l'axe, qui est relativement considérable.

On ne peut pas prendre de meilleur exemple pour donner une idée de la structure des cristaux de quartz au point de vue de leur conductibilité, que de les comparer à une matière hétérogène qui serait formée par un faisceau de fils métalliques très fins, parallèles à l'axe et noyés dans de la gutta-percha. Rien cependant, dans ce que les autres propriétés révèlent sur la structure des cristaux de quartz, n'indiquait cette disposition spéciale. Le mode d'accroissement qui se fait par encapuchonnement successif, les stries horizontales, la non-fibrosité, rien n'indiquait la disposition particulière qui doit être concomitante de la grande différence entre ces deux conductibilités. On cite bien un clivage parallèle au prisme e^2, mais il est peu net, et il y en a d'autres parallèles à p et à $e^{\frac{1}{2}}$ qui sont plutôt meilleurs.

Fig. 3.



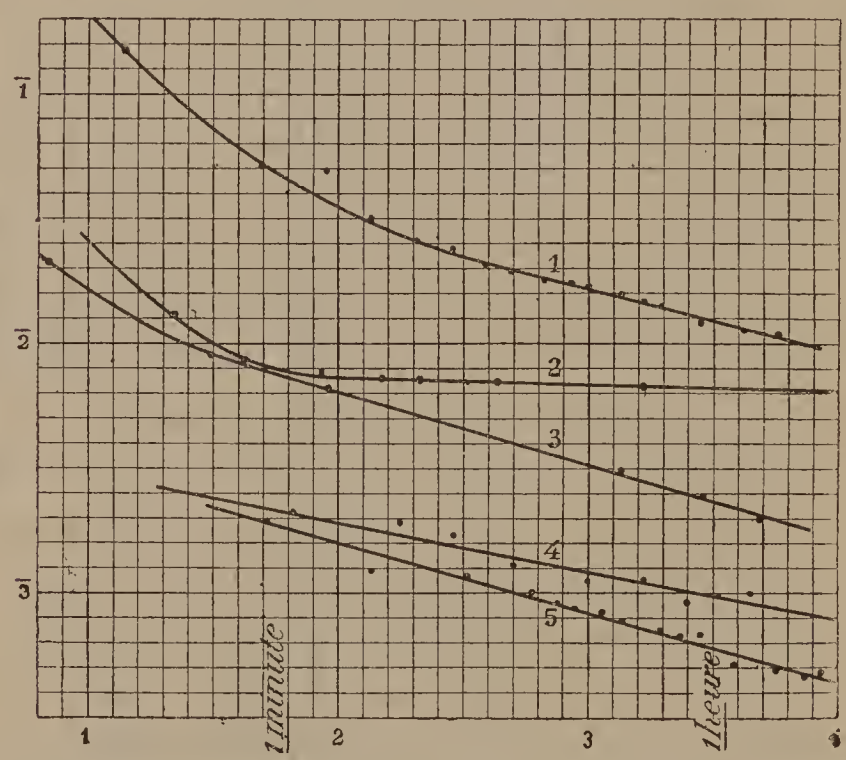
Quartz. Conductibilité suivant l'axe; courbe (c, t) $\theta = 20°$.

Conductibilité suivant la direction parallèle à l'axe optique (plaques perpendiculaires à l'axe).

La conductibilité, forte au début, tombe rapidement pendant les premières minutes, puis, finalement, très lentement. On peut se rendre compte de ce genre de variations sur la *fig.* 3, qui représente les expériences faites sur une lame de quartz à la température de 20° et qui comprend trois heures de charge environ.

D'après l'aspect de la courbe, la conductibilité paraît constante ou tendre à le devenir. Il n'en est rien cependant, elle continue à baisser indéfiniment sans jamais atteindre la conductibilité de régime; j'ai prolongé des expériences pendant fort longtemps ; au bout de dix jours, la conductibilité baissait encore, mais avec une lenteur extrême. Elle

Fig. 4.



Divers quartz. Conductibilité suivant l'axe; $\theta = 7°$ (log c, log t).

avait atteint alors une valeur qui n'était plus que le $\frac{1}{30}$ de sa valeur au début.

Du reste, les conductibilités des divers quartz présentent

autant de valeurs que d'échantillons étudiés ; elles diffèrent même dans une proportion assez forte, et comme intensité et comme genre de variation en fonction du temps. Les unes varient rapidement, d'autres beaucoup moins vite.

On peut aisément s'en rendre compte sur la *fig.* 4, où j'ai réuni les courbes représentatives de quelques quartz perpendiculaires à l'axe, étudiés à une même température de 7°. Les abscisses représentent $\log t$ et les ordonnées $\log c$.

On voit que depuis une minute environ jusqu'à la fin des expériences, dont une a duré près de quatre jours, les courbes en logarithmes sont sensiblement droites. Les conductibilités en fonction du temps sont représentées par les formules contenues dans le Tableau suivant :

QUARTZ. — *Formules de conductibilité dans le sens de l'axe.*

Pour les cinq premières lames, la température était de 7°.

Les conductibilités des lames 6 et 7 ont été déterminées à la température de 20°.

Lames.	Conductibilité.	Formule vérifiée de
N° 2	$c = \frac{0,0081}{t^{0,0216}}$	1 minute à 3 jours.
N° 3	$c = \frac{0,0231}{t^{0,285}}$	20 secondes à 3 heures.
N° 4	$c = \frac{0,00337}{t^{0,145}}$	1 minute à 2 jours.
N° 5	$c = \frac{0,00571}{t^{0,278}}$	1 minute à 3 heures.
N° 6	$c = \frac{0,01688}{t^{0,167}}$	10 secondes à 1 heure.
N° 7	$c = \frac{0,0603}{t^{0,286}}$	1 minute à 11 jours.

Tableau donnant les conductibilités spécifiques après différents temps de charge pour les 5 premières plaques, température 7° (fig. 4.)

Lames.	Temps de charge.					
	10 sec.	1 min.	10 min.	1 heure.	1 jour.	3 jours.
1	0,2140	0,0447	0,0186	0,0120		
2	0,0252	0,0076	0,0068	0,0066	0,0063	0,0060
3	0,01660	0,00725	0,00372	0,00224		
4		0,00209	0,00132	0,00096	0,00051	0,00042
5		0,00182	0,00096	0,00058		

On peut se rendre compte : 1° que les conductibilités de ces divers quartz à 7° varient entre elles comme 25 est à 1; 2° que, les inclinaisons des droites logarithmiques étant très diverses, les intensités varient aussi très différemment en fonction du temps.

La conductibilité suivant l'axe dans le quartz est très variable avec la température. Elle augmente dans des proportions considérables. La *fig.* 5 représente les conductibilités à diverses températures, variant depuis 20° jusqu'à 300°. Les abscisses représentent toujours les logarithmes des temps, et les ordonnées, les logarithmes des conductibilités correspondantes.

Les expériences depuis 20° jusqu'à 200° ont été faites sur une même lame mince ($0^{mm},5$); celles à 250° et 300°, sur une autre lame très épaisse (15^{mm}). On voit que les expériences à 20°, 40° et 65° donnent des courbes de plus en plus prononcées.

Les expériences à 100°, 140°, 200°, 250° et 300° sont, en revanche, très bien représentées par des droites dans les limites de temps où l'on a opéré. Je ferai plus loin quelques remarques sur leurs inclinaisons relatives. Les formules suivantes représentent les expériences dans les limites de temps indiquées :

Lame mince.

Température.	Conductibilités.	Durée de
100°	$c = \frac{0,45}{t^{0,525}}$	10 secondes à 10 minutes.
140	$c = \frac{10,8}{t^{0,52}}$	10 secondes à 16 minutes.
200	$c = \frac{246}{t^{0,72}}$	10 secondes à 3 heures.

Lame épaisse.

250	$c = \frac{955}{t^{0,11}}$	30 secondes à 1 heure.
300	$c = \frac{32400}{t^{0,16}}$	30 secondes à 1 heure.

Voici la valeur des conductibilités à diverses températures correspondant à un temps de charge de une minute :

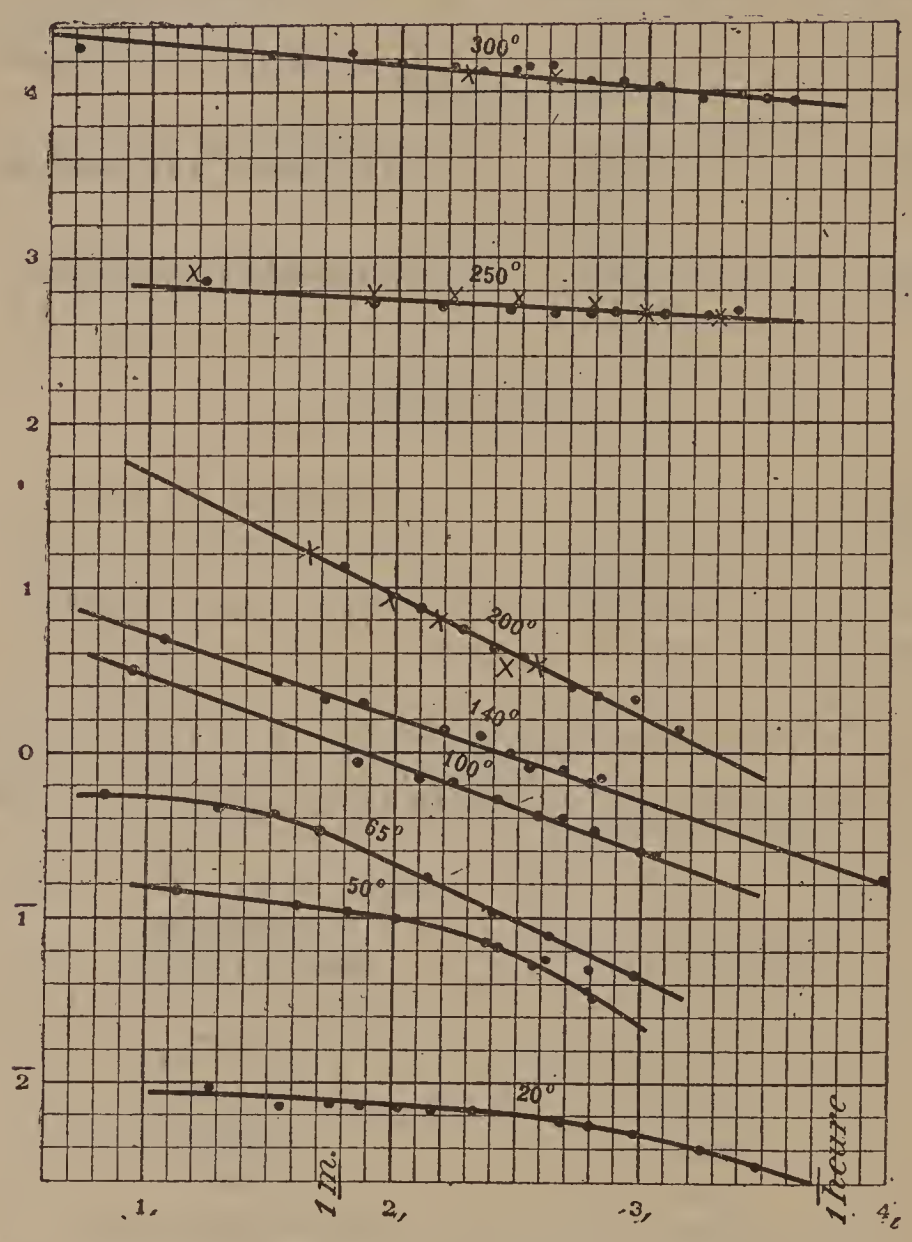
Température.	Conductibilité après 1 minute.
0	
20	0,0076
50	0,1100
65	0,2950
100	1,10
140	2,14
200	13,2
250	576,0
300	16100,0

En comparant les conductibilités à une minute, on voit que le quartz varie de 0,008 à 16000 unités électrostatiques, soit dans la proportion de 1 à 2000000 en passant de 20° à 300° de température.

Les points représentent les nombres de la courbe de charge; les croix, les valeurs de la courbe (décharge

+ conductibilité finale) au moment où l'on arrête les

Fig. 5.



Quartz. Conductibilité suivant l'axe (log c, log t).

expériences ; on voit que la loi de superposition se vérifie toujours remarquablement bien.

Conductibilité suivant une direction normale à l'axe optique (plaques parallèles à l'axe).

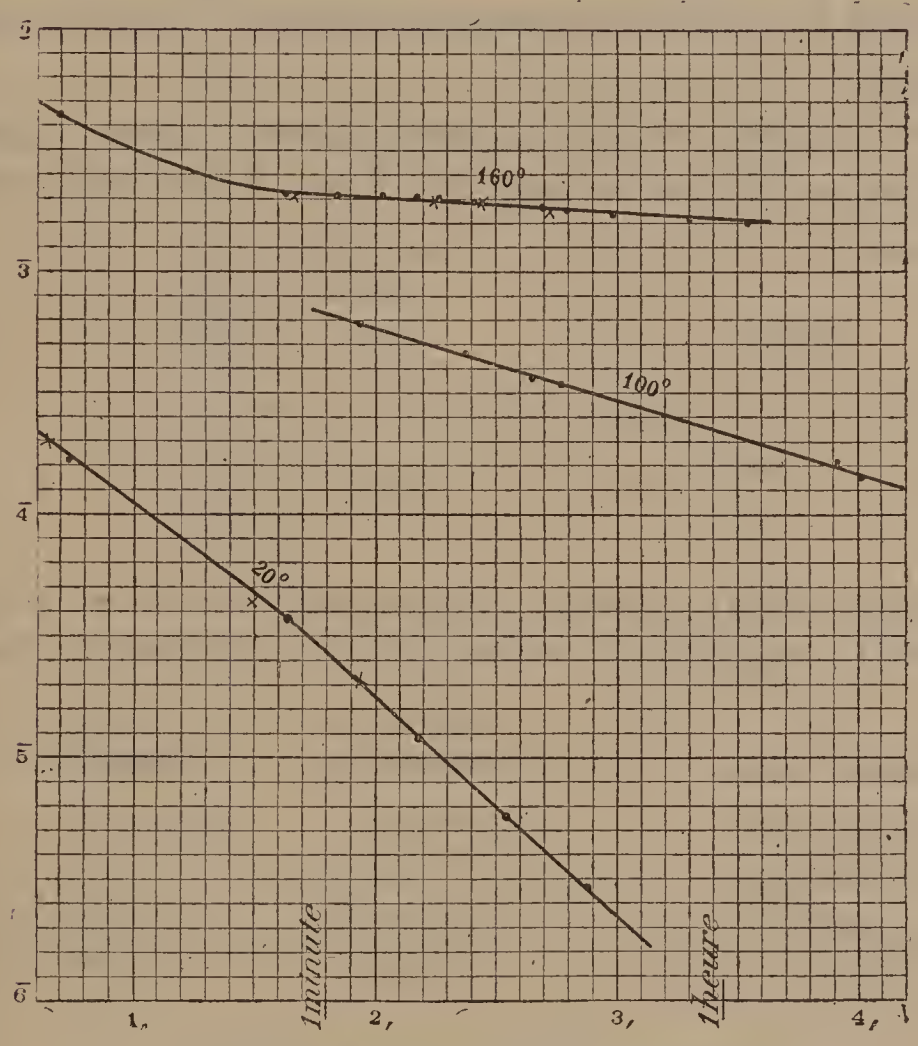
Les plaques de quartz parallèles à l'axe sont de deux sortes : les unes parallèles à la face du prisme e^2, les autres perpendiculaires aux axes électriques. Au point de vue

de la conductibilité, ces plaques se comportent de la même manière. La conductibilité extrêmement faible, même au début de la charge, tend rapidement vers o.

Les plaques doivent être taillées avec le plus grand soin, car il est difficile de certifier qu'une partie de la conductibilité ne provient pas d'une composante de la conductibilité suivant l'axe.

On voit (*fig.* 6) que les expériences à partir de une

Fig. 6.



Quartz. Conductibilité normale à l'axe; log c, log t.

minute environ sont représentées par des droites en fonction de log$c$ et de log$t$. On en déduit les formules suivantes, donnant en valeurs absolues les conductibilités des plaques parallèles à l'axe :

Températures.	Conductibilité spécifique.	Formule vérifiée de
20°	$c = \frac{0,00112}{t^{0,907}}$	40 sec. jusqu'à extinct.
100	$c = \frac{0,000229}{t^{0,3}}$	60 sec. jusqu'à 3 heures.
160	$c = \frac{0,00261}{t^{0,06}}$	40 sec. jusqu'à 1 heure.

On peut remarquer que, quand la température augmente, les droites des figures sont moins inclinées. La conductibilité tend donc à devenir constante quand la température augmente.

Voici les conductibilités d'une plaque de quartz parallèle à l'axe après une minute de charge à diverses températures :

Températures.	Conductibilité après 1 minute
20°	0,0000275
100	0,0006760
160	0,0020900

Comparaison d'une plaque perpendiculaire et d'une plaque parallèle. — Valeurs des conductibilités. — Température 20°.

Temps de charge.	Plaque perpendiculaire.	Plaque parallèle.
10 secondes	0,086600	0,000110
1 minute	0,0072500	0,0000275
10 minutes	0,00372000	0,00000339
1 heure	0,0022400	0,0000000

Déviation des lignes de forces.

L'énorme différence de conductibilité qui existe entre les directions parallèles et normales à l'axe optique donne lieu à des phénomènes frappants, en particulier au suivant :

Considérons une lame de quartz parallèle à l'axe ;

montons-la comme d'ordinaire, seulement ayons soin de rendre les bords latéraux conducteurs, en particulier ceux où viennent aboutir les extrémités de l'axe optique, et de les relier à la terre.

Analysons pas à pas ce qui se passe, et supposons que nous opérions d'abord à la température ordinaire. Chargeons l'une des faces avec la pile, positivement par exemple. On observe sur l'autre face la charge instantanée avec sa valeur habituelle. Puis, au lieu de la petite quantité d'électricité positive qui passerait d'ordinaire par conductibilité si les bords latéraux étaient libres, on constate le dégagement graduel d'une certaine quantité d'électricité négative, comme si le pouvoir inducteur diminuait.

En opérant à 50°, les phénomènes sont identiques aux précédents, mais le dégagement négatif est beaucoup plus rapide et prononcé.

A 75°, les phénomènes s'accentuent encore en rapidité et en intensité. On peut alors constater que la quantité négative dégagée est justement égale à la charge instantanée.

A 100°, les phénomènes sont devenus tellement rapides qu'au moment où l'on charge avec la pile, sans rien faire à la face en communication avec l'électromètre, l'image dévie à peine de 1^{cm} ou 2^{cm}, puis revient de suite au zéro.

A 120°, l'image ne dévie même plus et, pour montrer que les deux phénomènes (charge instantanée positive, puis quantité négative égale) se produisent toujours, il faut employer un commutateur rapide qui sépare les deux effets.

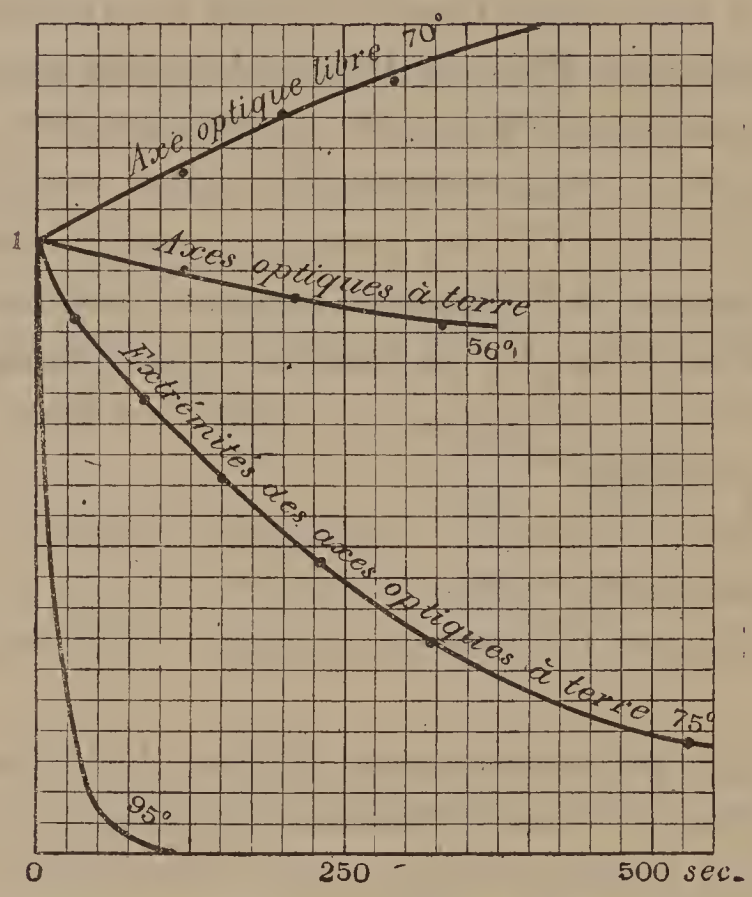
Au moment où l'on décharge, les mêmes phénomènes se passent de même, mais avec les signes électriques renversés.

On voit donc qu'en fait on est arrivé à ce résultat bizarre, c'est qu'à 120° et pour toutes les températures supérieures, le quartz ainsi taillé et monté fonctionne comme

une matière dont le pouvoir inducteur serait nul. On peut faire varier le potentiel de l'une des faces sans que l'autre soit influencée en aucune façon.

Les *fig.* 7 et 8 représentent aux yeux avec netteté la suite de ces transformations aux diverses températures.

Fig. 7.



Quartz parallèle; étude du mouvement de retour (courbe q, t).

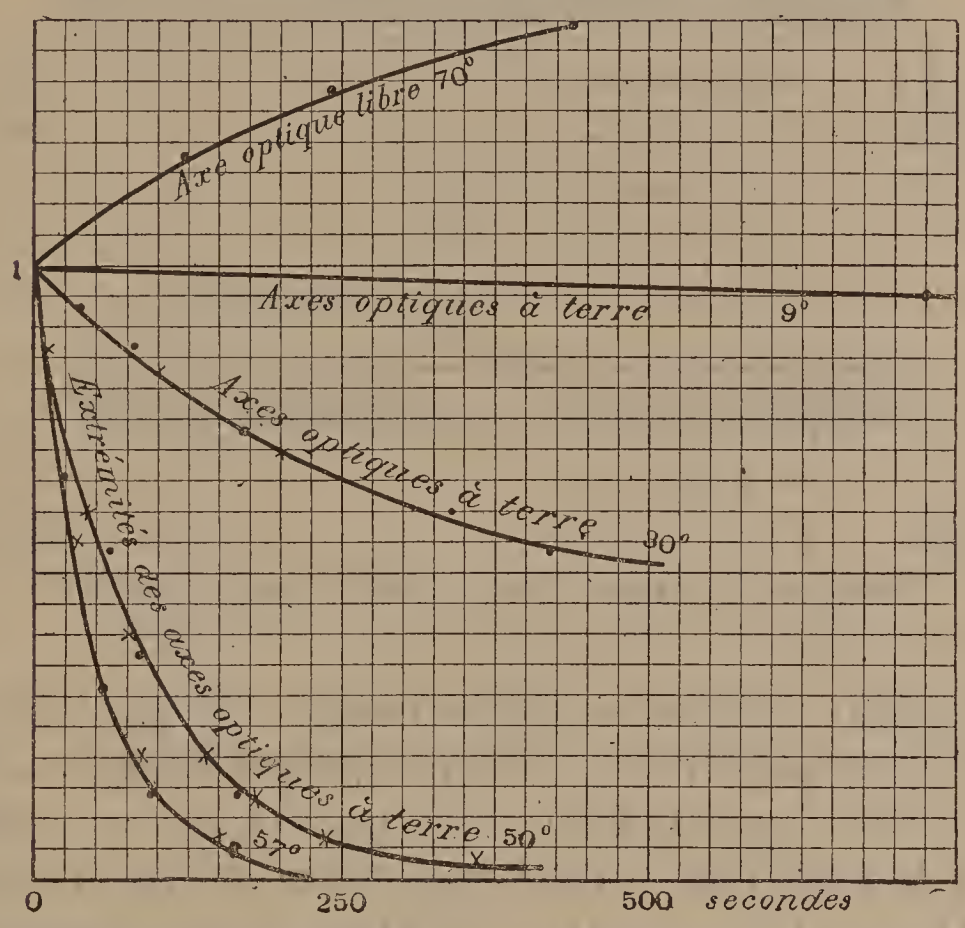
Les abscisses représentent les temps; les ordonnées, les quantités d'électricité rapportées à la charge instantanée prise comme unité.

Les dimensions relatives de la lame influent sur la rapidité du phénomène. Moins une lame est allongée suivant l'axe optique, plus sera grande la rapidité avec laquelle se produit ce phénomène de retour. Ainsi, la lame qui a servi pour établir les courbes de la *fig.* 7 avait 6^{cm} de longueur parallèlement à l'axe optique. Celle représentée par la *fig.* 8 avait 1^{cm} suivant ce même axe, et l'on peut voir

que le retour est bien plus rapide à chaque température que pour la première lame.

Il est du reste aisé de constater que de tout le pourtour latéral il n'y a d'agissant que les portions où viennent aboutir les extrémités de l'axe optique.

Fig. 8.



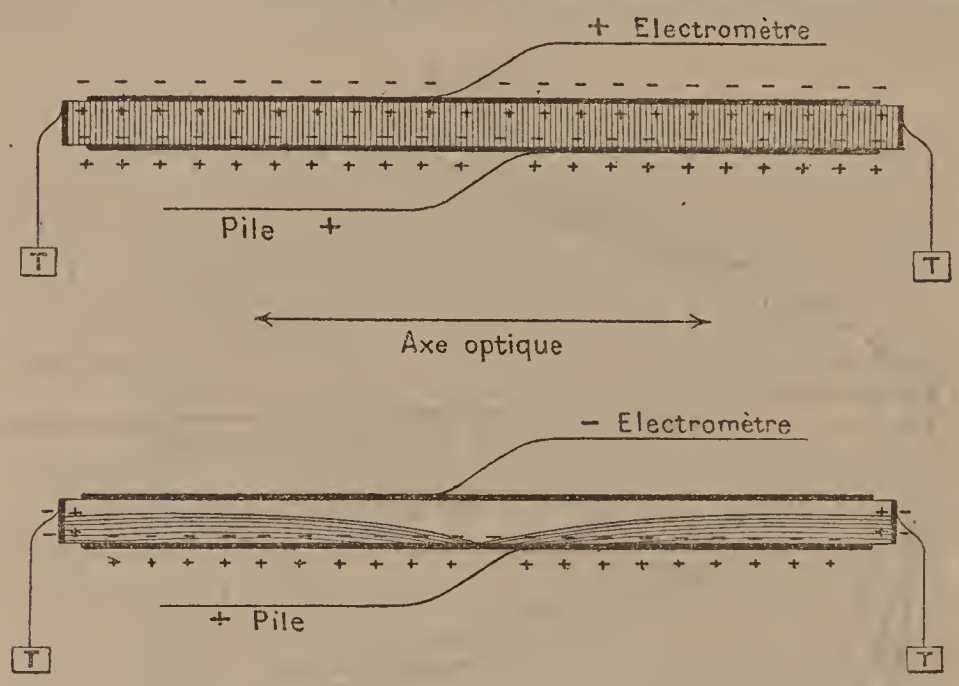
Quartz parallèle; étude du mouvement de retour (courbe q, t).

Il semble qu'on puisse expliquer cet étrange phénomène en se basant sur la grande différence qui existe entre les conductibilités parallèlement et normalement à l'axe, et en supposant qu'une déviation des lignes de forces se produit graduellement pendant l'expérience.

A l'instant où l'on charge, l'influence se fait sentir à travers la lame comme d'ordinaire, ce que l'on constate par l'existence de la charge instantanée. Puis, lentement à froid, rapidement à chaud, les lignes de forces, qui d'abord normales allaient d'une face à l'autre, se détournent. Partant de la face chargée, elles suivent l'axe optique et vont

aboutir sur les parties du pourtour latéral qui correspondent à ses extrémités. La *fig.* 9 rend compte de ces deux positions supposées.

Fig. 9.



Déviation des lignes de forces dans le quartz parallèle.

On peut aisément se rendre compte : 1° que la charge instantanée positive se produit; 2° que par le détournement graduel des lignes de forces, l'électricité négative, condensée à la surface de la lame, reprend sa liberté et devient visible dans l'électromètre. Les phénomènes se passent de façon inverse par décharge et pourraient s'expliquer de même.

A 120°, lorsque la charge et le retour se produisent très rapidement, on ne constate plus aucune influence sur l'électromètre; aucune des lignes de forces n'aboutit plus sur la face qui communique à cet instrument, et la lame réalise alors un condensateur à capacité nulle.

On peut vérifier qu'un courant assez intense circule entre la face reliée à la pile et ceux des bords à terre où viennent aboutir les extrémités de l'axe optique.

On peut encore dire que, dans cette expérience, tout se passe comme si un écran métallique séparait les deux faces

de la lame, cet écran étant relié à terre par un fil de très grande résistance; au début, l'influence se fait comme si l'écran était isolé; mais bientôt l'électricité arrive dans l'écran par le fil et neutralise toute influence entre les deux faces.

Effet de la chauffe sur les lames de quartz perpendiculaires.

Une chauffe prolongée modifie entièrement les propriétés du quartz relatives à la conductibilité. Lorsqu'on chauffe une plaque de quartz perpendiculaire, qu'on la laisse refroidir et qu'on étudie à froid sa conductibilité, on constate qu'elle a baissé dans une proportion croissant avec le temps de chauffe, ainsi qu'avec la hauteur de la température. A la suite d'une chauffe à 200°, les variations sont déjà notables; après chauffe au rouge sombre, elles sont devenues importantes; enfin, après une chauffe au blanc éblouissant, à la plus haute température que peut produire un fourneau Perrot, les plaques finissent par ne plus montrer que des traces de conductibilité. Les diverses phases de cette variation sont représentées par la *fig.* 10, en log c, log t.

On voit que les droites qui représentent les phénomènes sont de plus en plus inclinées.

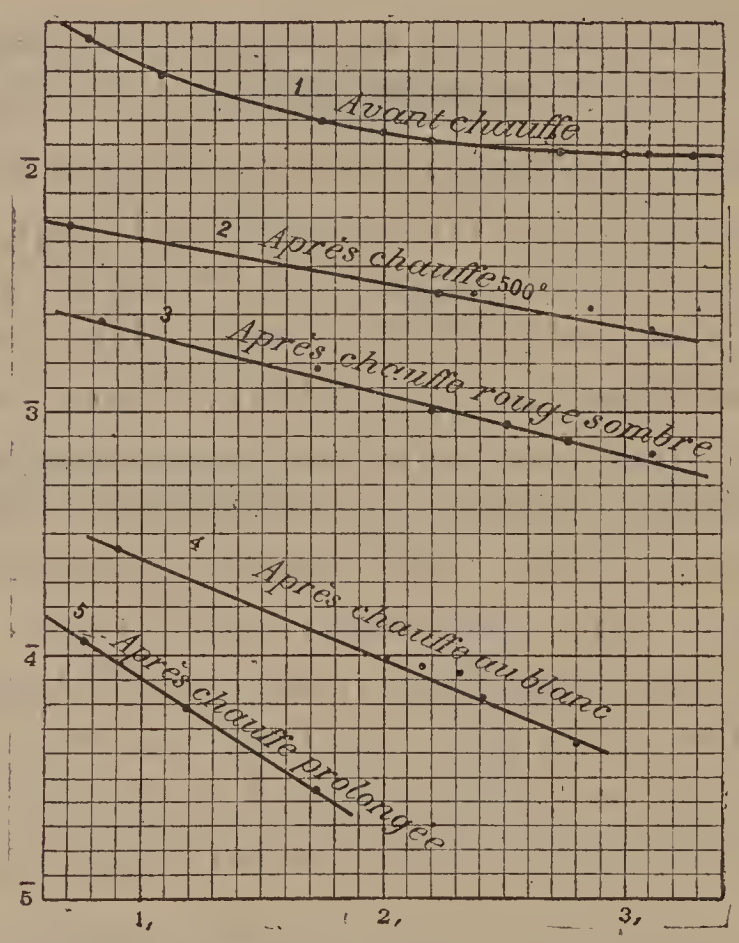
Il y a un changement de propriétés considérable, puisque le quartz, dont la conductibilité au début atteint presque celle du verre, finit par devenir un diélectrique parfait.

Quelle est la cause de cette variation? Est-elle due à un desséchement, à un départ d'eau, ou bien à un départ d'une autre matière volatile, ou bien à des modifications de tensions intérieures analogues à la trempe?

Il est très probable que c'est à l'eau que sont dues ces variations énormes de conductibilité, et vraisemblablement à de l'eau chargée de sels solubles. On verra plus loin, en effet, que beaucoup de cristaux doivent à l'eau toute

leur conductibilité et leurs phénomènes de décharge graduelle. Bien souvent l'eau est intimement diffuse dans l'intérieur des corps, souvent même à l'état visible, c'est-à-dire à l'état d'inclusions microscopiques. On sait combien sont

Fig. 10.



Quartz perpendiculaire; effet graduel de la chauffe ($\log c$, $\log t$). $\theta = 20°$.

fréquentes, en particulier dans le quartz, les bulles infinitésimales remplies d'eau chargée de sel marin ou d'acide chlorhydrique.

La supposition d'une matière autre que l'eau paraît peu probable. Quelle serait-elle en effet? Des hydrocarbures analogues à ceux qui produisent l'enfumure dans les quartz? Cependant les quartz sur lesquels j'ai opéré étaient d'une blancheur et d'une transparence parfaites.

L'hypothèse d'une espèce de tension intérieure, analogue à la trempe qui se produirait ou se détruirait après chauffe, ne paraît guère possible. En effet, il paraît être

de toute improbabilité que des tensions anomales analogues à la trempe puissent exister dans les cristaux, qui sont des corps dans lesquels les situations réciproques des molécules paraissent tenues à occuper des positions relatives fixes. Enfin, si ces variations provenaient d'un phénomène analogue à une trempe ou à un recuit, il est probable qu'il aurait également une action sur le pouvoir rotatoire du quartz, lequel en somme est une propriété délicate. Or, j'ai déterminé le pouvoir rotatoire d'un quartz qui, ayant été chauffé au blanc éblouissant, avait perdu toute trace de conductibilité, et j'ai trouvé pour la rotation de la lumière jaune le nombre 21°,67, qui est exactement celui ayant cours dans la Science.

J'ai cherché, sans succès, à réaliser des expériences démontrant d'une façon certaine l'existence de l'eau dans le quartz ou bien un effet sensible de trempe. Bien que j'aie échoué dans le but que je m'étais proposé, les résultats obtenus sont cependant intéressants et instructifs.

1° Après avoir chauffé au rouge deux plaques de quartz perpendiculaires, on les laisse refroidir dans une enceinte sèche, puis on met rapidement l'une d'elles dans une des pinces-supports décrites au commencement de ce travail; la pièce est replacée rapidement dans une éprouvette desséchée. La deuxième lame est plongée dans l'eau; de temps en temps on la monte à l'étain, et l'on compare les courbes de conductibilité données par les deux lames. On trouve que pendant quelques jours les courbes se modifient légèrement; mais il n'y a pas de différences bien saillantes entre les deux lames. Après quelques jours, les courbes ne se modifient plus; au bout de deux mois, elles sont encore identiques à ce qu'elles étaient au bout de quatre jours. En laissant un jour une de ces lames dans l'eau bouillante, elle ne se modifie pas.

2° On chauffe dans de l'eau, en un tube de verre scellé, à 250°, des plaques de quartz perpendiculaires, pendant

un jour; d'autres plaques sont chauffées à sec à côté. Les plaques chauffées dans l'eau donnent des valeurs beaucoup plus fortes au début de la décharge et beaucoup plus faibles après un certain temps, que celles chauffées à sec. Cette expérience serait à reprendre et à étudier à fond. Il ne faut pas oublier que, si l'eau intérieure joue un rôle dans la conductibilité, elle ne doit pas tant agir par elle-même que par les matières solubles qu'elle contient (*voir* le travail de M. Foussereau).

3° Une plaque déjà rendue non conductrice par une chauffe prolongée a été refroidie très rapidement après avoir été portée de nouveau à 600°. Les phénomènes de conductibilité après cette opération n'ont pas reparu dans la lame. Cette expérience montre qu'un effet de trempe ne serait pas capable de restituer la conductibilité à une lame de quartz.

4° Une chauffe prolongée ne modifie pas les pouvoirs inducteurs des lames de quartz parallèles ou perpendiculaires. Elle ne modifie pas non plus le pouvoir rotatoire pour la lumière.

Effet de la chauffe sur les lames de quartz parallèles.

Contrairement à ce qu'on observe pour les plaques de quartz perpendiculaires, lorsqu'on chauffe des plaques de quartz parallèles, il ne se produit aucune diminution de la conductibilité, du reste, extrêmement faible de ces plaques. On a beau chauffer aux plus hautes températures possibles, on n'obtient aucune variation; cependant la lame a subi une transformation, car, quand on étudie le phénomène de déviation des lignes de forces dont nous nous sommes occupé plus haut, on ne peut plus l'obtenir.

Ce dernier fait trouverait une explication satisfaisante, si l'on admettait que la conductibilité du quartz est due à l'eau et que celle-ci éprouve beaucoup de difficulté pour sortir

normalement à l'axe, tandis qu'elle part avec facilité parallèlement à celui-ci. On comprendrait alors et que la conductibilité de ces plaques n'ait pas varié, et que le phénomène de retour ait disparu; car aux deux extrémités, par suite du départ d'eau suivant l'axe, une petite couche de quartz non conducteur se serait formée.

Conséquences des effets produits par la chauffe.

1° Les effets produits par la chauffe permettent de donner une explication satisfaisante des anomalies qui sont à remarquer dans les courbes de conductibilité à chaud des plaques de quartz perpendiculaires à l'axe. Lorsque l'on chauffe un diélectrique dont la courbe en ($\log c$, $\log t$) est une droite, on voit que cette droite devient de moins en moins inclinée quand la température augmente; il en est ainsi pour les plaques de quartz parallèles et aussi, comme nous le verrons plus loin, pour le mica, pour l'ébonite et en général pour tous les diélectriques de ce genre, qui reprennent sensiblement leur état primitif après avoir été chauffés. Pour les plaques de quartz perpendiculaires, il n'en est plus ainsi ; la chauffe produit une modification permanente qui tend à augmenter l'inclinaison des droites représentatives ; cet effet domine dans les courbes à 40°, 65°, 100°, 140° et 200° obtenues avec une lame de quartz n'ayant que $0^{mm},5$ d'épaisseur (voir *fig.* 5). Au-dessus de 200° cette plaque de $0^{mm},5$ donnait une conductibilité trop forte pour être mesurable avec mon appareil.

J'ai alors employé un prisme de $1^{cm},5$ de long et de $0^{cm},3$ de section dont l'arête était parallèle à l'axe, l'électricité entrait et sortait par les bases. C'est avec ce prisme qu'ont été obtenues les courbes à 250° et 300°. On voit qu'elles sont beaucoup moins inclinées que les précédentes. Il faut évidemment attribuer ce fait à ce que les morceaux de quartz qui ont une dimension un peu grande suivant l'axe optique sont très lentement modifiés par la chauffe.

Alors les phénomènes normaux des autres diélectriques se produisent, et la conductibilité tend à devenir plus constante quand la température augmente.

2° Si maintenant l'on admet l'hypothèse attribuant à l'eau les phénomènes de conductibilité dans le quartz, on est par cela même amené à se représenter ce corps comme percé d'une série de tuyaux, de filets parallèles à l'axe. Ces filets, qui n'ont été révélés par aucun autre phénomène et qui ne sont pas visibles au microscope, auraient un diamètre de l'ordre de grandeur des molécules; ils seraient comparables aux feuillets des cristaux clivables. J'ai comparé au début de ce Chapitre les cristaux de quartz à un faisceau de fils de cuivre parallèles, noyés dans la gutta-percha; dans l'hypothèse présente, on les assimilerait plutôt à un système de tuyaux à parois isolantes, parallèles à l'axe et gorgés d'eau quand ils n'ont pas été chauffés.

Point de vue géologique.

La non-réabsorption de l'eau par le quartz chauffé à haute température soulève une question géologique et minéralogique assez importante. On a vu en effet que les divers échantillons de quartz que j'ai étudiés présentaient des conductibilités assez différentes entre elles comme grandeur et aussi comme genre de variation.

Ces différences tiennent très probablement, d'après ce que j'ai montré, à l'eau que ces quartz renferment, et aussi aux sels qui l'accompagnent. Quoi qu'il en soit, une question se pose forcément : d'où proviennent dans la nature les différences que révèle la conductibilité ? Est-ce de la température de formation des cristaux ? des températures qu'ils ont pu subir depuis ? de la composition du milieu dans lequel ils se sont formés ? Autant d'hypothèses possibles. Mais quelle que soit celle qui représente la réalité, il serait très intéressant d'établir, par des études sur des quartz de formation bien connue, s'ils n'auraient

pas des conductibilités caractéristiques de chacun des modes de formation différents. Ainsi, pour prendre un exemple, je puis certifier qu'aucun des quartz sur lesquels j'ai opéré n'avait été formé par voie ignée ni n'avait subi depuis d'échauffement à haute température.

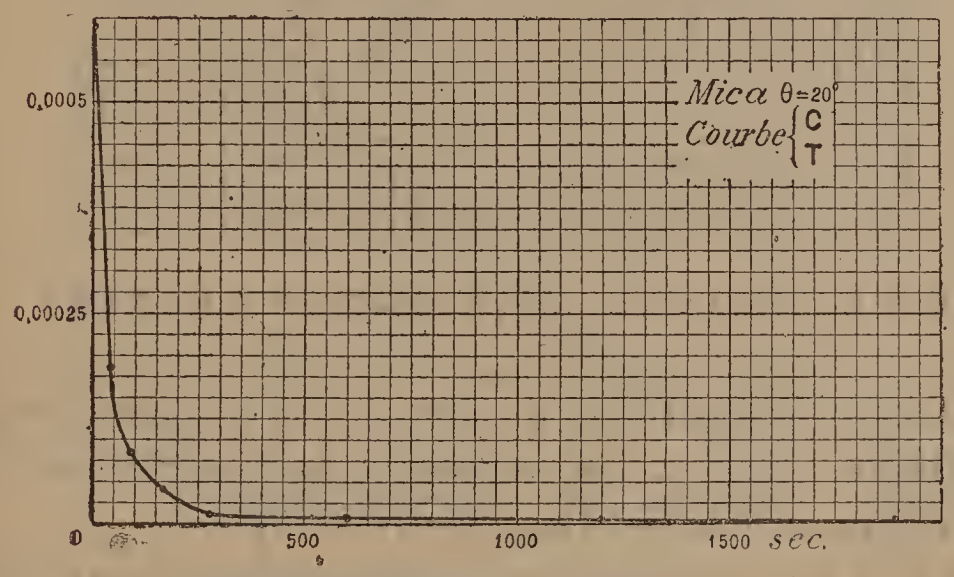
Inversement, une fois bien établies, les propriétés des quartz de diverses formations, si elles sont distinctes, fourniraient un moyen de connaître quelques-unes des actions que diverses roches ont pu subir.

Cette étude, que je ne fais qu'indiquer ici, demanderait du reste à être faite d'une façon spéciale et avec tout le détail nécessaire.

CONDUCTIBILITÉ DU MICA.

La conductibilité du mica est très analogue à celles de l'ébonite et du quartz parallèle à l'axe, à la température ordinaire. Elle commence par être très forte, baisse rapidement et s'annule au bout de quelques minutes. La *fig.* 11, dans laquelle les abscisses représentent les temps

Fig. 11.



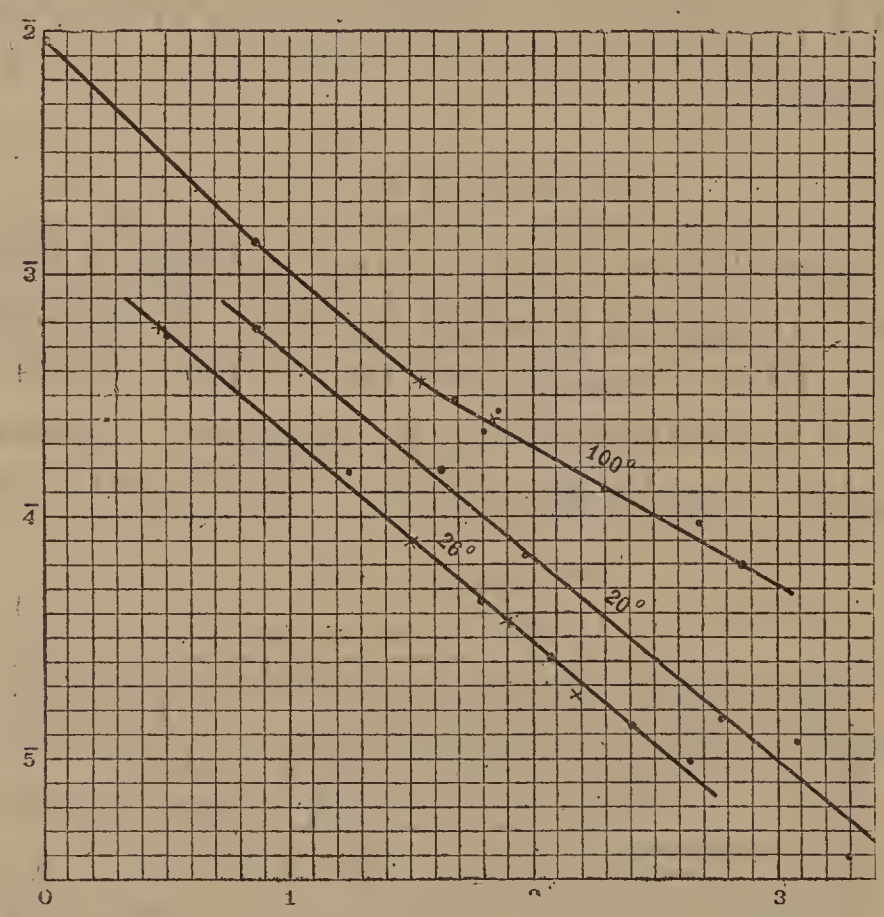
Mica (courbe c, t). $\theta = 20$.

et les ordonnées les conductibilités spécifiques absolues, permet de se faire une idée de la rapidité de cette variation.

La courbe de charge du mica est particulièrement importante à étudier, à cause de son emploi pour la construction des condensateurs. J'ai opéré sur deux échantillons de mica blanc : l'un dont j'ignore la provenance, l'autre est celui dont M. Carpentier se sert pour la construction de ses condensateurs. Ils sont, du reste, presque identiques l'un avec l'autre.

La *fig.* 12 représente la conductibilité du mica à la

Fig. 12.



Mica (courbe à 26°, un an après courbe 20°); log c, log t.

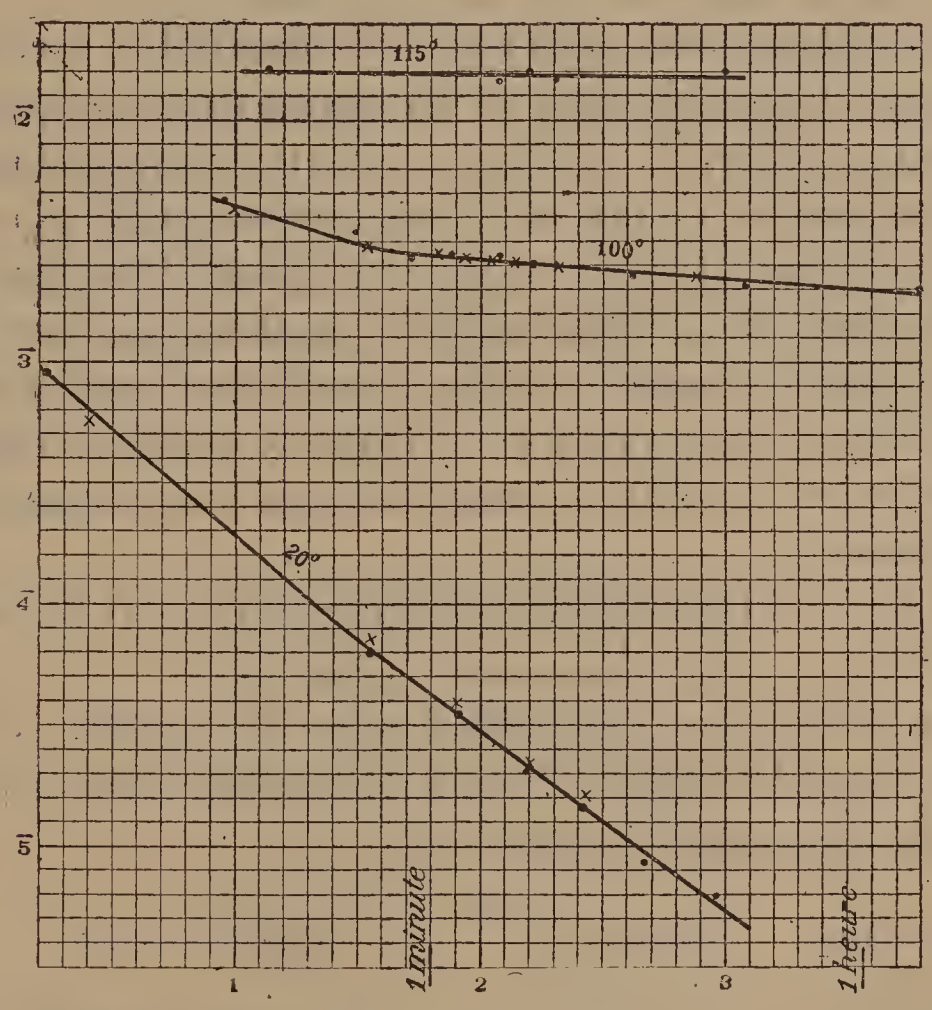
température ordinaire et à 100°; ici les abscisses sont les logarithmes de t et les ordonnées les logarithmes de c (calculés en unités absolues électrostatiques).

On voit que les expériences sont sensiblement représentées par des droites ; on en tire les équations suivantes comme donnant les conductibilités en fonction du temps :

	Formule.	Expérience depuis
Mica Carpentier 20°.....	$c = \frac{0,00381}{t^{0,920}}$	5 sec. à extinction
Même mica monté depuis 1 an et séché 26°	$c = \frac{0,00155}{t^{0,860}}$	5 sec. à extinction
Mica provenance inconnue 20°.....	$c = \frac{0,00403}{t^{0,85}}$	5 sec. à extinction
Même mica 100°.....	$c = \frac{0,00267}{t^{0,571}}$	30 sec. à fin d'expér.

La deuxième courbe à 20° se rapporte au même mica que la troisième courbe à 26°, mais la lame était montée

Fig. 13.



Ébonite; log c, log t.

à l'étain depuis plus d'un an et séchée d'abord à l'air, puis sur l'acide sulfurique. On voit donc que la dessiccation joue un rôle dans la conductibilité du mica. J'ai

essayé d'obtenir une dessiccation complète en le chauffant à haute température, mais je ne suis pas arrivé à de bons résultats. Dès le rouge sombre le mica s'altère, se transforme en une matière douce et blanchâtre. Dans la vapeur de soufre à 450° il change déjà de teinte.

	Température de 20°.			
Temps de charge.	10 second.	1 minute	10 minutes	1 heure
Conductibilité....	0,000457	0,000103	0,000015	0,000003
	Température de 100°.			
Conductibilité....	0,001030	0,000257	0,0000661	»

CONDUCTIBILITÉ DE L'ÉBONITE.

L'ébonite possède un genre de conductibilité tout à fait analogue à celui du mica et du quartz dans la direction normale à l'axe. A froid, on constate une suite d'intensités de courant variant avec une extrême rapidité avec le temps, tellement que, très forte au début, la conductibilité s'annule en quelques minutes. A chaud, la conductibilité baisse de moins en moins rapidement, pour devenir sensiblement constante à 115°, point de fusion du soufre ; l'ébonite se ramollit, du reste, dès une température bien plus basse.

La *fig.* 13 ($\log c$, $\log t$) représente le résultat de l'expérience.

Les courbes en logarithmes sont des droites ; on en conclut que les conductibilités sont représentées en fonction du temps par les équations :

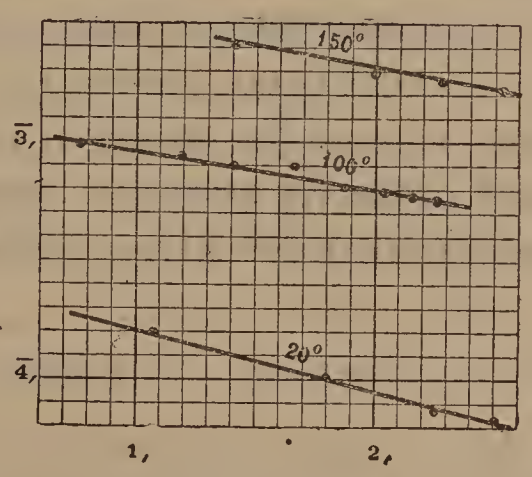
Températures.	Formules.	Expériences depuis
20°....	$c = \frac{0,000913}{t^{0,743}}$	50 secondes à extinction.
100....	$c = \frac{0,00375}{t^{0,077}}$	50 secondes à 2 heures.
116....	$c = \frac{0,01635}{t^{0,011}}$	10 secondes à 1 heure.

Températures.	Conductibilité aux temps de charge de 10 sec.	1 min.	1 heure.
20°	0,0001910	0,0004370	0,0000078
100	0,0043700	0,0027500	0,0022400
116	0,0161000	0,0161000	0,0161000

CONDUCTIBILITÉ DU SEL GEMME.

La conductibilité du sel gemme est très faible, en général inférieure à 0,00001 unité électrostatique; j'ai étudié les conductibilités suivant trois directions : suivant un axe quaternaire (face de cube), suivant un axe ternaire (face d'octaèdre), suivant un axe binaire (face de dodécaèdre); elles ne paraissent pas différer les unes des autres. Je dis « paraissent », parce qu'il y a toujours dans l'exactitude des données sur la conductibilité une certaine latitude relative à la variabilité des échantillons. Ainsi, sur trois plaques parallèles à la face du cube, deux ne donnaient pas de conductibilité appréciable à la température ordinaire, tandis qu'une troisième en donnait une très notable, due évidemment à de l'eau ou à des impuretés.

Fig. 14.



Sel gemme; log$c$, log$t$.

J'ai étudié la conductibilité à chaud (100° et 150°) du sel gemme; la *fig.* 14 reproduit les résultats obtenus.

La courbe à 20° se rapporte à la lame présentant une conductibilité relativement très forte; les cinq autres échantillons étudiés donnaient des conductibilités à peine sensibles à cette température.

Les courbes à 150° et à 100° se rapportent à une des lames donnant une faible conductibilité.

Les expériences sont très exactement représentées par des droites; on en tire les formules suivantes, comme représentant la conductibilité en fonction du temps pour les échantillons étudiés :

Températures.	Formules.
20° (plaque trop forte)..	$c = \frac{0,000363}{t^{0,36}}$
100.....	$c = \frac{0,00133}{t^{0,164}}$
150.....	$c = \frac{0,0044}{t^{0,166}}$

Conductibilités du sel gemme après 1 *minute de charge.*

Plaque très forte à 20°.	Autre plaque à 20°.	100°.	150°.
0,00010	0,00001	0,00068	0,00224

M. Braun a tout récemment déterminé la conductibilité du sel gemme à la température ordinaire (¹); il indique comme valeurs 0,0000036 et 0,0000071.

Ces expériences, comme les miennes, n'ont de signification que comme ordre de grandeur, puisqu'il y a des différences énormes entre les divers échantillons qu'on étudie.

CONDUCTIBILITÉ DE LA FLUORINE.

La fluorine à froid a une conductibilité inappréciable, en tous cas inférieure à 0,00001 unité électrostatique.

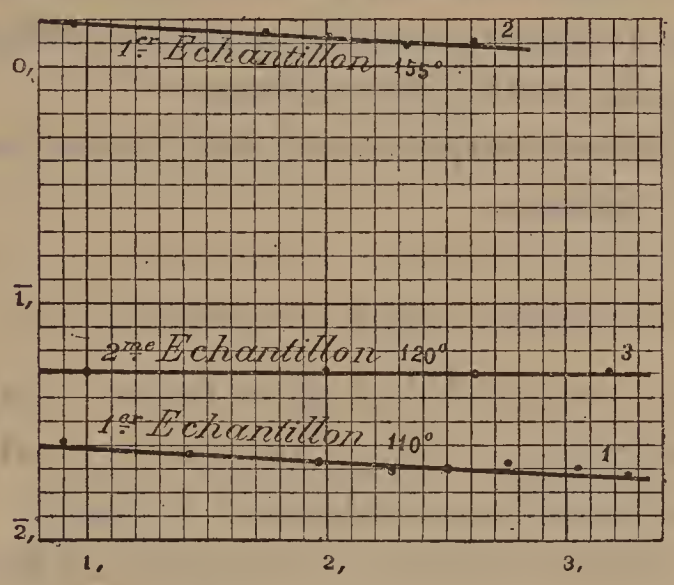
A chaud, les expériences sont représentées dans la

(¹) *Annales de Wiedemann*, t. XXXI, p. 885.

fig. 15 ($\log c$, $\log t$); les courbes (1) et (2) appartiennent à un même échantillon, la courbe (3) à un autre.

On voit que les courbes en logarithmes sont des droites très peu inclinées.

Fig. 15.



Fluorine; $\log c$, $\log t$.

Les conductibilités en fonction du temps sont représentées, pour le premier échantillon, par les équations

$$c = \frac{0,0270}{t^{0,056}} \text{ à } 110^\circ, \qquad c = \frac{1,738}{t^{0,060}} \text{ à } 155^\circ,$$

Pour le second échantillon, la conductibilité est constante à 120° et égale à 0,0592.

Ces deux échantillons de fluorine étaient parfaitement purs et incolores. L'un d'eux, celui qui répond aux courbes (1) et (2), venait de Suède; l'autre était de provenance inconnue; tous deux furent taillés parallèlement à la face de l'octaèdre.

Conductibilité de l'échantillon (1) *au bout de* 1 *minute de charge.*

20°.	110°.	155°.
0,00000	0,02140	1,35000

CONDUCTIBILITÉ DU SOUFRE CRISTALLISÉ.

Le soufre est un des meilleurs isolants; sa conductibilité à froid est sensiblement nulle, en tous cas elle est inférieure à 0,00001 unité électrostatique.

Le soufre ne doit du reste pas contenir d'eau du tout; il a une grande aversion pour elle, c'est une substance qu'on pourrait appeler *antihygrométrique*.

Ces expériences se rapportent à des cristaux octaédriques dépourvus de fissures.

CONDUCTIBILITÉ DE LA TOPAZE.

A froid, la conductibilité de la topaze (plaque de clivage) est inférieure à 0,0001 unité électrostatique.

Je n'ai pas étudié cette substance à chaud.

Cette topaze incolore était une topaze de Saxe.

CONDUCTIBILITÉ DES TOURMALINES.

J'ai opéré sur diverses tourmalines, vertes, roses, noires, parallèles ou perpendiculaires à l'axe. J'en ai rencontré qui conduisaient énormément, d'autres qui étaient presque absolument isolantes. L'eau joue évidemment ici un grand rôle et avec l'eau les fissures intérieures. Il est très difficile en effet d'avoir des tourmalines absolument pures; on peut même dire que c'est presque impossible en lames un peu étendues. En tous cas, on constate que plus une tourmaline a de fissures intérieures, plus elle est conductrice.

Les tourmalines se dessèchent petit à petit, même à froid, au bout d'un temps plus ou moins long. C'est ce qu'on peut particulièrement bien constater sur des tourmalines noires de Norvège. Celle que j'ai étudiée avait débuté, après un jour de dessiccation, par être tellement conductrice que la mesure a été impossible à faire. Au bout d'un

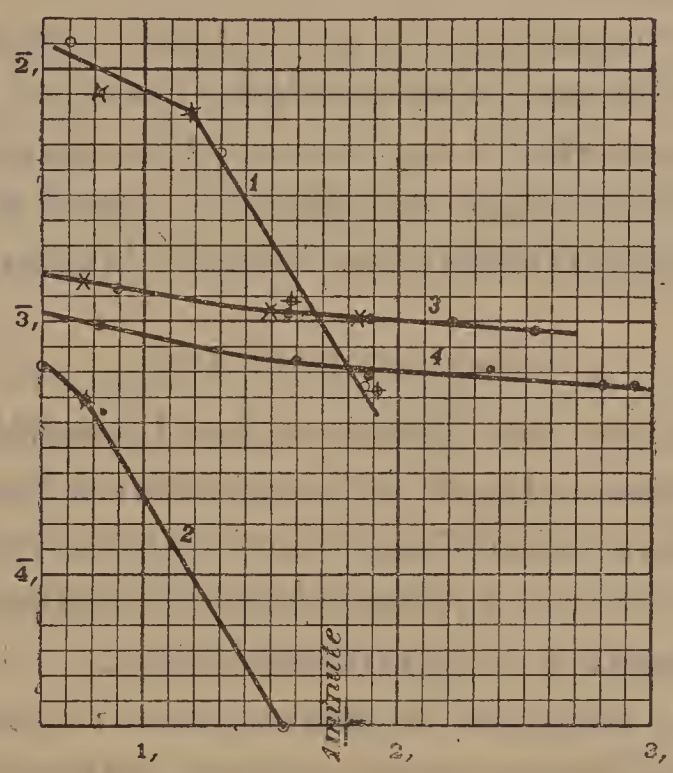
mois de dessiccation, elle avait beaucoup baissé et continuait toujours (*fig.* 16, courbes 3 et 4).

Cet exemple est assez intéressant, parce que, à considérer ces tourmalines si riches en oxydes de fer, à aspect si opaque (quoiqu'en plaques minces elles deviennent translucides), on aurait pu espérer y trouver une conductibilité due à la matière elle-même.

On voit qu'il ne paraît rien en être et qu'à mesure qu'elles sont desséchées plus complètement elles tendent vers une conductibilité nulle.

Une plaque de tourmaline verte perpendiculaire à l'axe et une autre parallèle à l'axe (*fig.* 16, courbe 1) ne don-

Fig. 16.



Tourmalines; log *c*, log *t*.

naient finalement plus aucune trace visible de conductibilité.

J'ai étudié deux plaques très pures taillées dans un même cristal vert clair, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe. Ces deux plaques ont donné des résultats presque identiques (*fig.* 16, courbe 2).

Les phénomènes de conductibilité s'éteignaient si rapidement qu'on ne pouvait guère les constater que par les variations qu'ils donnaient pour la valeur des pouvoirs inducteurs déterminés pour divers temps de charge. Après une minute tout phénomène de conductibilité avait disparu.

On voit que ces deux plaques de tourmaline sont tout à fait comparables aux plaques de mica.

Il faut remarquer que, contrairement aux idées de Maxwell sur l'absorption de la lumière, des plaques de tourmaline, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe, donnent les mêmes phénomènes de conductibilité, et cependant on sait combien est intense le dichroïsme de cette substance.

J'ai aussi constaté que la conductibilité, de même que le pouvoir inducteur, n'est pas influencée par le genre de symétrie particulier à ces cristaux. Une plaque perpendiculaire à l'axe donne en effet les mêmes phénomènes, quel que soit le sens que l'on donne à la force électromotrice.

CONDUCTIBILITÉ DU BÉRYL.

J'ai opéré sur une plaque de béryl parallèle à l'axe et sur une plaque de béryl perpendiculaire à l'axe.

Toutes deux étaient limpides et incolores. Dans la plaque parallèle à l'axe, on voyait quelques fils suivant l'axe, tels qu'on en constate souvent dans le béryl.

Le béryl, tel qu'on le trouve dans la nature, montre une grande différence entre ses deux conductibilités principales.

La conductibilité suivant l'axe, celle que l'on constate sur les plaques perpendiculaires à l'axe, est beaucoup plus forte que celle que l'on constate sur les plaques parallèles à l'axe; celle-ci du reste est presque nulle.

L'influence de la dessiccation est très prononcée sur les plaques de béryl perpendiculaires à l'axe. Maintenue dans

une atmosphère sèche, une de ces plaques a successivement montré les conductibilités suivantes pour une minute de charge :

1,28 au début,
0,87 après 1 jour dans l'enceinte sèche,
0,10 après 2 jours,
0,011 après 10 jours.

La différence de conductibilité des plaques parallèles et perpendiculaires semblerait indiquer à première vue que le béryl est tout à fait analogue au quartz. Il n'en est rien cependant.

J'ai essayé, à diverses températures, si les plaques de béryl parallèles à l'axe montées avec les extrémités de l'axe optique à terre ne présenteraient pas un phénomène de retour analogue à celui que l'on constate dans les plaques de quartz parallèles à l'axe. Il était assez naturel de penser que ce phénomène pourrait peut-être se retrouver dans le béryl, étant donnée la disposition que semble révéler l'existence de filets visibles parallèles à l'axe; je n'ai rien pu constater d'analogue.

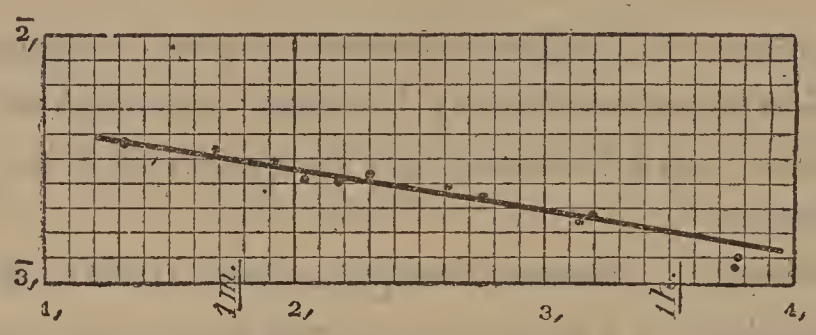
On pouvait supposer que ce retour, n'étant que partiel et très rapide, aurait pu passer invisible; mais cela n'a pas lieu; j'ai déterminé le pouvoir inducteur du béryl avec les extrémités de l'axe optique libres, puis avec les extrémités rendues conductrices et reliées à terre, et j'ai trouvé le même nombre dans les deux cas, ce qui n'aurait pas eu lieu s'il y avait eu retour partiel et rapide. On peut tirer de là une conclusion intéressante pour le quartz: c'est qu'il faut que dans ce corps la disposition des filets conducteurs soit absolument particulaire; car dans le béryl, où elle est macroscopique, cette disposition n'agit pas pour donner le détournement des lignes de forces observé avec le quartz.

En définitive, on peut conclure que dans les béryls la conductibilité s'effectue toujours par ces filets visibles qui les traversent et que la conductibilité propre de la substance est nulle ou extrêmement faible.

CONDUCTIBILITÉ DE LA BARYTINE.

J'ai fait une détermination sommaire de la conductibilité d'une plaque de barytine (clivage) prise dans les conditions ordinaires; elle est représentée par la courbe (*fig.* 17).

Fig. 17.



Barytine ($\log c$, $\log t$); $\theta = 0,20$.

Mais cette conductibilité est au moins en grande partie due à l'eau.

La barytine se dessèche graduellement, même à froid.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de cette substance.

CONDUCTIBILITÉ DU SPATH.

La conductibilité du spath présente un tout autre caractère que celle du quartz. Les conductibilités parallèles et normales à l'axe ne présentent plus ces différences colossales que l'on constate dans le quartz, elles sont du même ordre de grandeur. Enfin les intensités, au lieu de varier rapidement au début des expériences, restent constantes ou presque constantes pendant un temps souvent fort long et se décident seulement alors à baisser de valeur, si bien que, dans une étude superficielle, on serait tenté de prendre l'intensité initiale du courant pour l'intensité de régime.

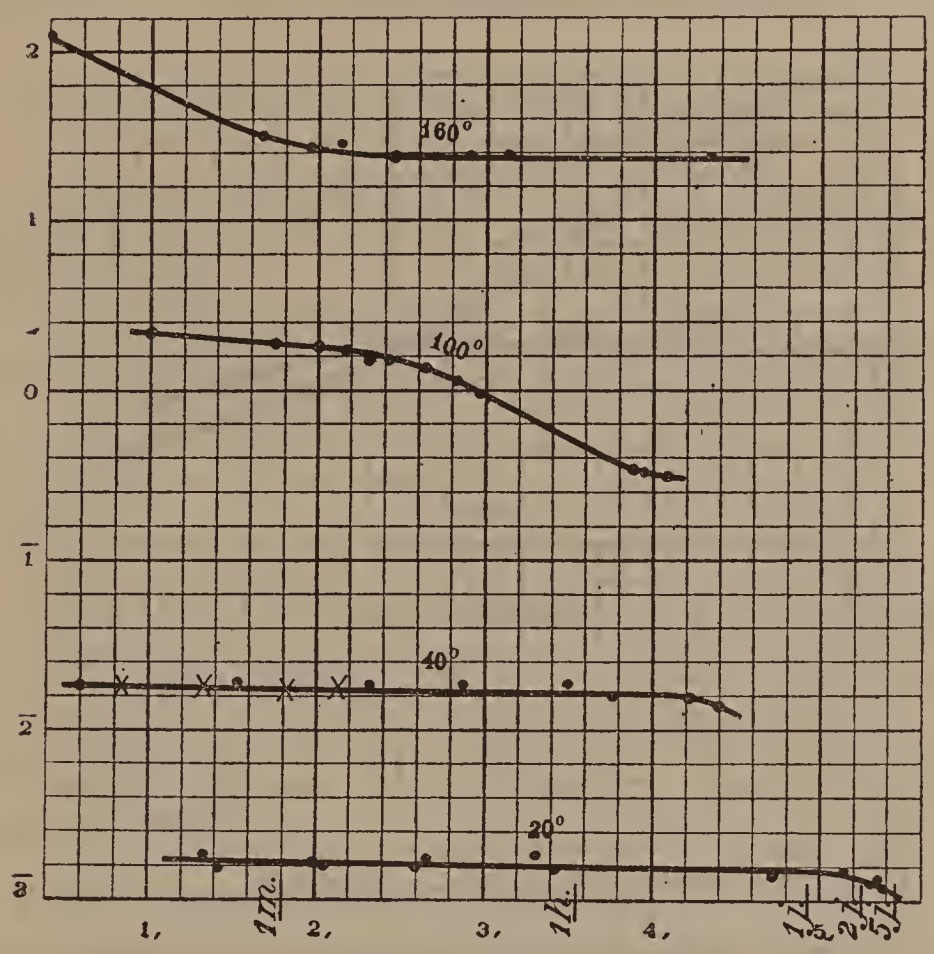
Il y a du reste d'assez grandes différences entre les divers échantillons.

Lorsque l'on étudie les variations de la conductibilité avec la température, on constate qu'elle augmente dans une assez forte proportion. Il semble que le moment où la

courbe commence à baisser se rapproche d'autant plus de l'origine que l'on opère à plus haute température.

Les *fig.* 18 et 19 représentent la conductibilité d'un

Fig. 18.



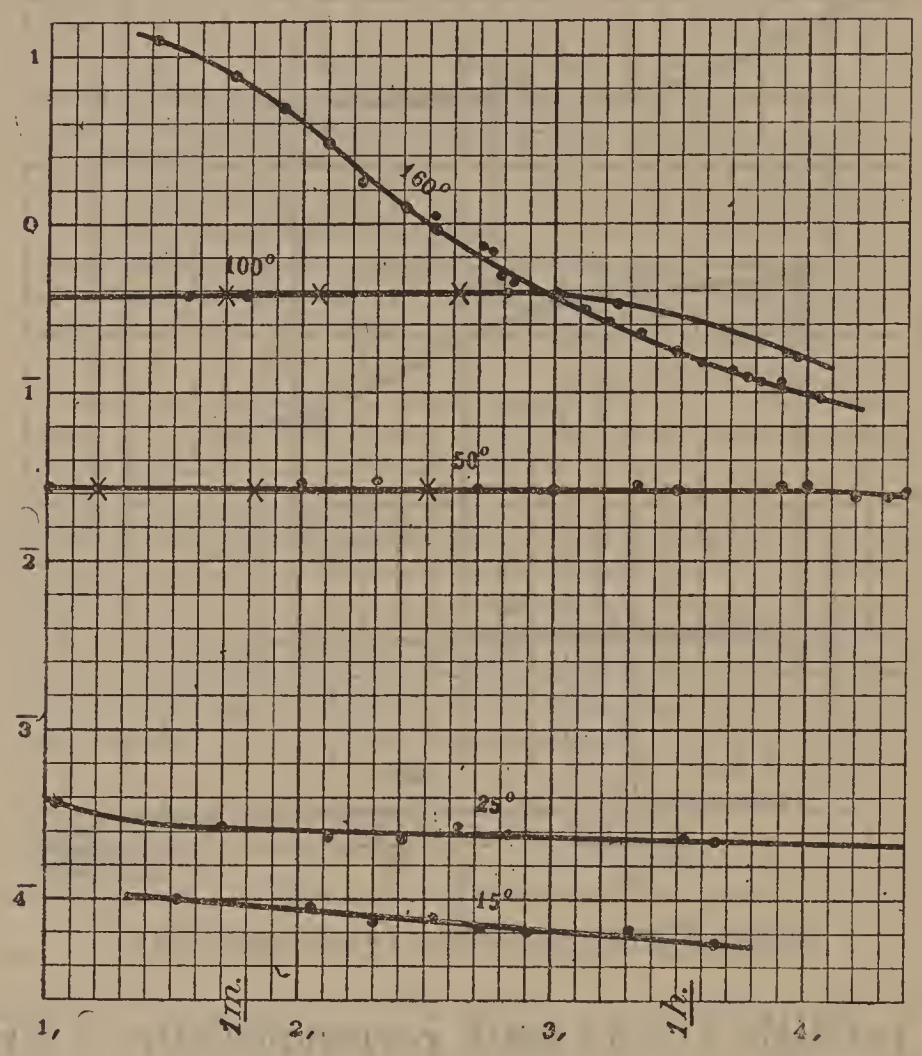
Spath. Plaque parallèle à l'axe; log *c*, log *t*.

spath parallèle et d'un spath perpendiculaire, à diverses températures.

Température.	Conductibilité après 1min de charge. Spath perpendiculaire.	Spath parallèle.
15°	0,000095	»
20	»	0,00163
40	»	0,01700
50	0,027000	»
100	0,380000	1,82000
150	6,920000	»
160	»	29,50000

La courbe obtenue à 100° pour la plaque perpendiculaire montre d'une façon bien typique le genre de conductibilité par lequel le courant baisse après avoir été constant pendant un certain temps (ici 20 minutes environ). La

Fig. 19.



Spath. Plaque perpendiculaire à l'axe; log c, log t.

chute du courant ne peut être attribuée au desséchement pendant la durée de l'expérience, car la décharge vérifie la loi de superposition

Courant de décharge + courant final = courant de charge.

Ces courbes, concaves vers l'axe des t en log c et log t, peuvent être représentées d'une façon satisfaisante par des formules exponentielles de la forme

$$c = A e^{-bt^n}.$$

Un autre échantillon de spath avait une conductibilité plus forte et m'a donné, à la température de 10°, une courbe de charge analogue à celles obtenues à 100° avec les échantillons précédents. On pouvait représenter à 10° la conductibilité de ce spath parallèle par la formule

$$c = 0,0765\, e^{-0,00375\, t^{0,865}}.$$

Les constantes des formules de ce genre sont assez pénibles à calculer.

Le spath paraît se dessécher d'une façon sensible. J'ai déterminé la conductibilité d'un même spath à 40° avant et après l'avoir chauffé à 160°; elle avait baissé d'une façon très notable.

A froid, du reste, on a déjà des variations nettes quoique très lentes. Ainsi, un spath argenté et maintenu dans une atmosphère sèche depuis un an environ avait baissé dans la proportion qu'indique la *fig.* 20; ce qui est surtout remarquable, c'est le changement du genre de courbe. Autrefois, elle était constante au début, puis tombait au bout d'un temps fort long; à présent, elle tombe vite pour devenir sensiblement constante après. Comme forme, c'est à peu près la courbe que donne le verre, mais beaucoup plus faible.

Je puis citer, en fait de dessiccation, l'exemple d'une lame de spath de clivage qui donnait primitivement des intensités très fortes et qui, au bout de plusieurs mois de dessiccation à froid, avait baissé dans des proportions énormes. Malheureusement, lorsqu'on veut se rendre compte de l'influence de la dessiccation, on est vite arrêté par la destructibilité de la matière. Si l'on chauffe en effet le spath au rouge, même dans une atmosphère d'acide carbonique, il se transforme en une matière blanche opaque.

CONDUCTIBILITÉS DU VERRE ET DU CRISTAL.

La conductibilité du verre paraît devenir sensiblement constante au bout d'un certain temps. Ce temps que les diverses espèces de verre mettent à acquérir une valeur

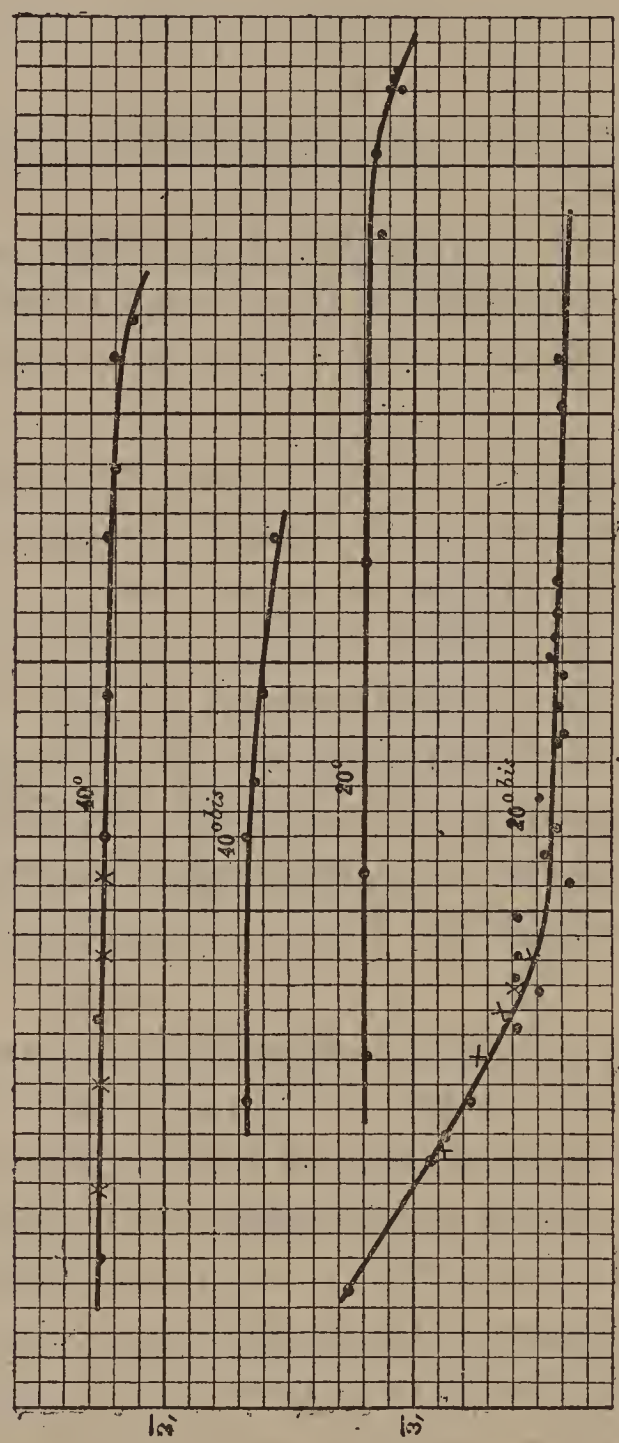


Fig. 20.

Spath parallèle, log c, t; courbe 40°, primitive; courbe 40° *bis*, même après la chauffe à 160°, courbe 20°, primitive; courbe 20 *bis*, même après un an de dessiccation.

constante est du reste très variable. Pour les verres blancs ordinaires, il suffit de trente minutes environ. Le cristal n'acquiert sa conductibilité finale qu'au bout d'un temps

fort long ; après un jour entier de charge, elle baisse encore

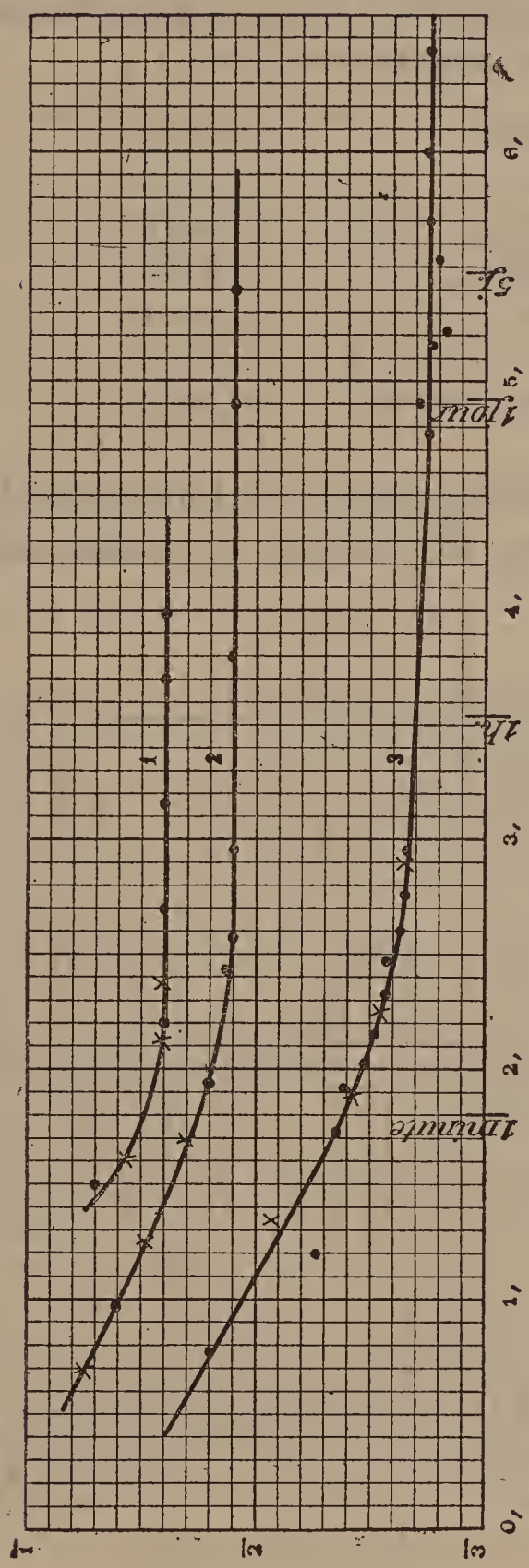


Fig. 21. Courbes 1 et 2, verres ; courbe 3, cristal. Température, 10°.

d'une façon très sensible. C'est ce dont on peut se rendre compte sur la *fig.* 21, où sont résumées les expériences

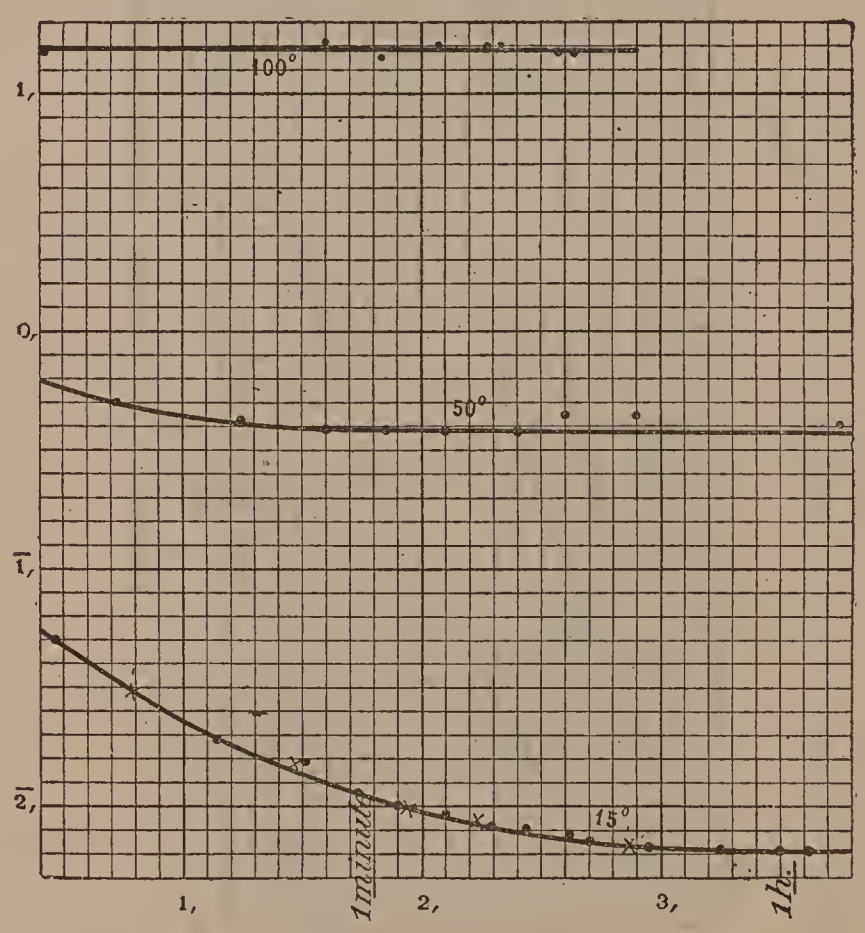
relatives à deux espèces de verre et à une plaque de cristal (abscisses $\log t$, ordonnées $\log c$).

Voici pour le cristal et le verre quelques valeurs de conductibilité, à la température de 10° :

Temps de charge.	Cristal.	Verre.
10 secondes.....	0,01120	0,0389
1 minute	0,00417	0,0182
10 minutes.....	0,00219	0,0126
1 heure.....	0,00200	0,0126
1 jour.....	0,00176	0,0126
10 jours	0,00170	0,0126

La *fig.* 22 montre quelle est l'influence de la température sur la forme des courbes de conductibilité. Elles se

Fig. 22.



Verre; log c, log t.

rapportent à un troisième échantillon de verre (c'était une lame, servant comme porte-objet pour microscope).

La loi de superposition se vérifie très bien, ainsi qu'on peut le voir d'après les valeurs de (décharge + conductibilité constante) qui coïncident avec la courbe de charge.

Conductibilité de régime du verre.

A 15°, après 1 heure de charge.....	0,0064
A 50°, après 1 minute de charge.....	0,3800
A 100°, après 1 minute de charge....	15,200

La conductibilité de régime du cristal à 10° n'est peut-être pas encore atteinte, au quinzième jour de charge; elle est inférieure à 0,00170.

M. Foussereau avait trouvé, comme résistance du verre ordinaire, des nombres qui donnent comme conductibilité dans le système d'unités électrostatiques :

10°.....	0,00316
20°.....	0,00990
50°.....	0,37600

Ces valeurs sont presque identiques avec celles qui précèdent.

Pour le cristal, l'échantillon étudié par M. Foussereau ne donnait plus qu'une conductibilité de 0,00013 à la température de 45°. Ce nombre est déjà dix fois plus faible que celui que j'ai trouvé à la température de 10°, ce qui tient évidemment à la différence entre les espèces de cristal étudiées.

Le verre est le plus conducteur de tous les corps que j'ai étudiés.

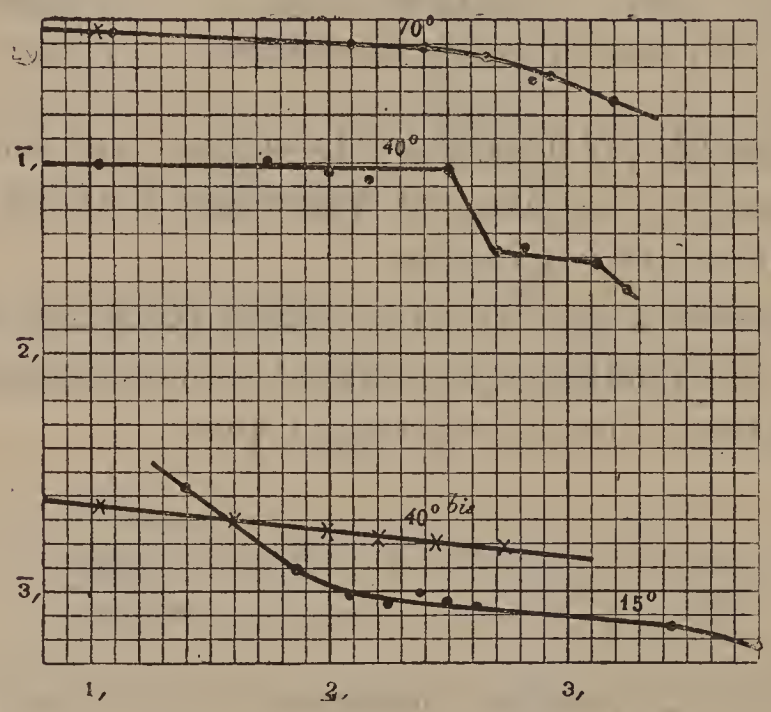
Relativement à la présence et à l'action de l'humidité intérieure, je ne puis pas me prononcer, n'ayant pas d'expériences à l'appui.

En chauffant du verre pendant un jour vers 600°, puis en le remettant dans l'enceinte sèche, je n'ai pas obtenu de variation certaine. Le verre est une substance éminemment hygrométrique et, pour pouvoir opérer dans de

bonnes conditions, il faudrait une installation spéciale, très difficile à réaliser.

Si l'on raisonnait en se basant sur les analogies, on serait porté à penser que l'eau intérieure doit jouer un certain

Fig. 23.



Alun, log c, log t; courbe 40° (charge), courbe 40° *bis* (déch. + cond.).

rôle dans la conductibilité du verre. Celui-ci est en effet un corps bien plus hygrométrique que ceux que j'ai étudiés jusqu'à présent.

De plus, comme l'eau attaque le verre d'une façon certaine, elle serait toujours chargée de sels qui la rendraient conductrice.

Le cristal, qui est bien moins hygrométrique que le verre, est aussi beaucoup moins conducteur.

Le genre de courbe représentant la conductibilité du verre est tout à fait analogue à celui des diélectriques étudiés et dans lesquels on peut prouver que cette conductibilité est due à l'eau.

M. Foussereau montre dans son travail qu'une chauffe prolongée diminue la conductibilité du verre ; il attribue

cette diminution à un effet de recuit, le verre trempé étant plus conducteur que le verre non trempé.

CONDUCTIBILITÉ DE L'ALUN.

J'ai étudié plusieurs plaques d'alun, et à diverses températures : je serai néanmoins bref à son sujet, ayant obtenu dans cette étude des anomalies assez singulières ; des chutes brusques de conductibilité, par exemple, tenant probablement à des modifications intérieures.

L'un des aluns que j'ai étudiés paraissait fournir une conductibilité constante ; un autre, une conductibilité variable tombant sans cesse. La loi de superposition des forces électromotrices se vérifie dans certains cas, et ne paraît plus se vérifier dans d'autres. On peut supposer que la déshydratation chimique de la matière n'est pas étrangère à ces irrégularités. On est obligé du reste de vernir les parties libres du cristal, surtout à chaud, si l'on veut éviter l'efflorescence. La *fig.* 23 représente les résultats obtenus à diverses températures avec 18 daniells.

On peut voir que la courbe à 40° se termine par des chutes brusques et bizarres, et qu'à la suite des transformations intérieures qui ont dû se produire la courbe (décharge + conductibilité finale) (40° *bis*) ne coïncide plus avec la courbe de charge.

Ces aluns étaient parfaitement purs et transparents ; ils provenaient de la manufacture de Saint-Gobain.

CONDUCTIBILITÉ DU GYPSE.

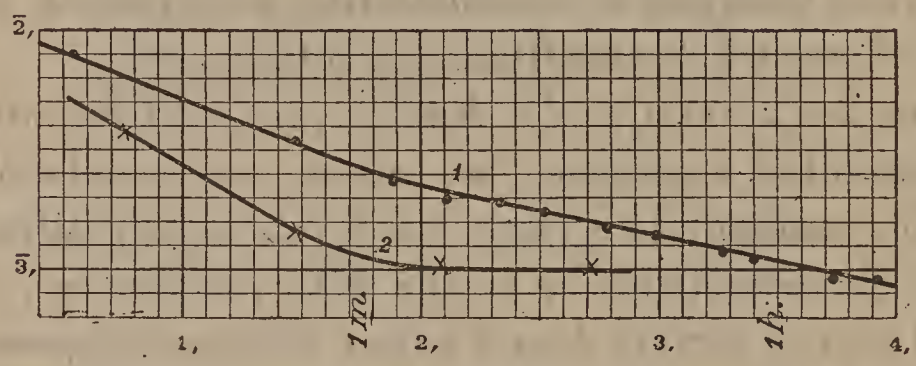
Le gypse, de même que l'alun, présente des anomalies bizarres, plus prononcées même. La loi de superposition des forces électromotrices ne paraît plus se vérifier du tout ; ainsi, lorsqu'au milieu d'une charge on augmente la force électromotrice, cette augmentation n'a plus la même

action que si elle agissait seule. La conductibilité paraît altérée en elle-même.

On remarquera que ces deux corps, l'alun et le gypse, qui présentent ces particularités, sont des corps hydratés de par leur constitution même.

La *fig.* 24 provient d'une charge faite avec 80 volts de

Fig. 24.



Gypse; (1) charge, (2) déch. + cond., log. c, log. t; $\theta = 15°$.

force électromotrice. On peut y voir que la courbe (2) (décharge + conductibilité finale) ne coïncide plus avec la courbe de charge (1).

Le gypse sur lequel j'ai opéré était une plaque de clivage provenant d'un grand cristal en fer de lance.

L'étude de ce corps serait à reprendre et paraît devoir être intéressante.

CONDUCTIBILITÉ DE LA BLENDE.

J'avais commencé l'étude de la blende; mais elle demanderait à être reprise, car elle paraît présenter des phénomènes assez différents de ceux qu'ont montrés les autres substances étudiées jusqu'à présent.

La loi de superposition des forces électromotrices ne paraît plus se vérifier. La conductibilité paraît altérée en elle-même après un certain temps de charge. Il n'y a souvent pas de décharge. Cependant l'humidité intérieure

joue encore ici dans ce corps un rôle très important, ainsi que le prouve l'énorme variation de conductibilité qui se produit avec la dessiccation, même à froid.

Il semble que l'on trouve réunis ici deux phénomènes superposés : 1° une action de l'eau intérieure analogue à celle qu'elle joue dans les autres diélectriques ; 2° un mode particulier de conductibilité inhérent à la substance elle-même. Cette conductibilité, du reste, serait très faible.

On peut remarquer que la blende se différencie très notablement des autres corps vitreux auxquels se rattachent en général les diélectriques.

D'après M. Jamin, elle possède déjà à un certain degré un mode de réflexion lumineuse qui rappelle celui des corps métalliques.

SYNTHÈSE DES PHÉNOMÈNES. — EXPÉRIENCES SUR LA PORCELAINE.

Polarisation intérieure des corps humides.

Je crois avoir mis hors de doute, dans les expériences qui font l'objet de ce Mémoire, que l'eau joue, dans l'intérieur des diélectriques, un rôle prépondérant au point de vue de la conductibilité. J'ai voulu essayer si, avec un corps dont on pourrait faire varier à volonté et de façon connue le degré d'humidité intérieure, on ne reproduirait pas systématiquement des phénomènes analogues à ceux que présente la soi-disant conductibilité des diélectriques.

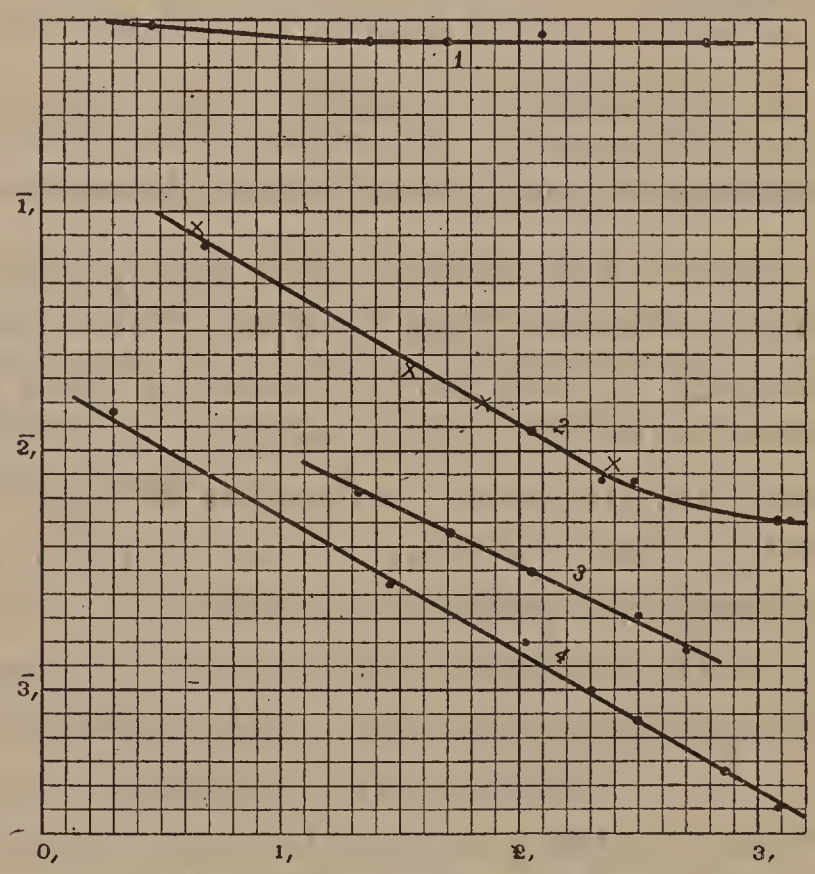
La porcelaine dégourdie convient admirablement pour cet objet ; si on la maintient dans des atmosphères d'état hygrométrique constant, elle montre des conductibilités variant avec le degré de cet état hygrométrique et reconstituant des phénomènes en tout analogues à ceux que présentent les conductibilités des corps étudiés jusqu'à présent : charge, décharge, force électromotrice inverse, etc.

Lorsque l'eau abonde dans la lame, c'est-à-dire lorsque

l'état hygrométrique de l'air dans lequel elle est plongée est élevé, la conductibilité paraît sensiblement constante pendant un temps assez long. Lorsque l'état hygrométrique est plus faible, la conductibilité devient variable avec le temps et baisse d'autant plus rapidement que l'état hygrométrique est plus bas.

Enfin, on constate aisément l'existence d'une force électromotrice inverse, pouvant atteindre des valeurs très élevées, par conséquent de beaucoup supérieure à la force électromotrice de polarisation de l'eau, et qui donne lieu a une décharge en tout analogue à la décharge ordinaire des diélectriques. La *fig.* 25 représente les résultats de ces expériences.

Fig. 25.



Porcelaine, divers états d'humidité; log c, log t.

Les courbes (1), (2), (3), (4) correspondent à un desséchement de plus en plus grand. Ainsi qu'on peut le voir, la représentation en logarithmes fournit des droites hori-

zontales quand il y a beaucoup d'eau dans la lame, des droites très inclinées lorsqu'il y en a très peu, des courbes de diverses formes pour les états intermédiaires. On voit donc qu'on retrouve là des lois de variations de conductibilité avec le temps en tout identiques à celles que nous ont montrées les divers diélectriques. La loi de superposition en particulier se vérifie très bien.

Conductibilités pour divers degrés de desséchement après divers temps de charge.

	Courbe 1.	Courbe 2.	Courbe 3.	Courbe 4.
10 secondes...	0,53700	0,04900	»	0,00525
1 minute.....	0,51300	0,1740	0,00417	0,00191
10 minutes....	0,5020	0,00575	0,00138	0,00050

Question de synthèse à part, il est très intéressant de constater, dans la porcelaine humide, des conductibilités variables avec le temps et l'existence de ces forces électromotrices de polarisation, dues en ce cas, très certainement, à l'eau hygrométrique et qui peuvent atteindre des valeurs s'élevant à plusieurs centaines de volts.

Je montais les plaques de porcelaine en crayonnant les faces avec du graphite qui dessinait une partie centrale et un anneau de garde, comme dans le cas des plaques cristallines. On est certain ainsi de ne pas altérer la porosité de la matière et de ne pas retarder sa mise en équilibre avec l'humidité de l'atmosphère dans laquelle elle est plongée.

Ces phénomènes de polarisation avaient déjà été étudiés par du Bois-Raymond [1], avec des corps poreux imbibés d'eau ou de diverses solutions salines. Il leur avait donné le nom de *polarisation interne*, voulant indiquer par là que la polarisation est répartie dans toute la masse du corps.

---

[1] *Monatsber. der Berl. Akad.;* 1856.

Du Bois-Raymond faisait passer dans le corps poreux un courant provenant d'une pile de trente éléments Grove ; puis il observait la force électromotrice inverse qui avait pris naissance, en mettant le corps dans le circuit d'un galvanomètre à long fil. Il ne donne pas la valeur des forces électromotrices inverses ainsi obtenues ; il y a tout lieu de croire qu'elles devaient être faibles. Les corps poreux étaient en effet imbibés d'eau, et il résulte de mes expériences que plus le corps contient d'eau, plus il faut de temps pour produire une polarisation égale à une fraction déterminée de la force électromotrice extérieure. Dans son travail, du Bois-Raymond s'applique surtout et parvient à mettre hors de doute que les effets obtenus ne sont pas dus à la polarisation des électrodes.

Dans mes expériences sur des corps à peine humides, le phénomène découvert par du Bois-Raymond se trouve donc considérablement amplifié, puisque les effets de polarisation peuvent atteindre plusieurs centaines de volts et annuler presque complètement le courant provenant de la force électromotrice extérieure. De plus, le phénomène se trouve complètement caractérisé par la forme hyperbolique du courant de charge et par l'existence de la loi de superposition.

Pour obtenir des effets de polarisation aussi marqués, il est nécessaire que la porcelaine soit dans une atmosphère déjà presque sèche ; sinon, on n'obtient qu'une polarisation inférieure à $1^{\text{volt}},5$, due certainement aux électrodes.

TABLEAU DES CONDUCTIBILITÉS A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE.

J'ai réuni ici en Tableau les conductibilités de diverses substances pour divers temps de charge (10 secondes, 1 minute, 10 minutes, 1 heure, 1 jour, 5 jours et 10 jours) et pour des températures voisines de la température ambiante.

Les corps sont rangés à peu près dans l'ordre des conductibilités croissantes. Si l'on n'a pas mis à leur place, au commencement du Tableau, le *soufre,* le *sel gemme,* la *fluorine,* la *topaze,* le *quartz après chauffe,* qui ont une conductibilité inférieure à 0,00001, c'est que la courbe de charge n'a pu être déterminée à la température ambiante.

	10 secondes.	1 minute.	10 minutes.	1 heure.	1 jour.	5 jours.
Quartz, conduct. normale à l'axe.....	0,0001100	0,0000275	0,0000034	»	»	»
Ébonite.....	0,0001110	0,0000437	0,0000078	»	»	»
Mica	0,0004570	0,0001030	0,0000150	0,000003	»	»
Spath, conductibilité suivant l'axe...	0,0003800	0,0002700	0,0002460	0,000229	0,000204	»
Spath, conduct. normale à l'axe.....	0,0017000	0,0016600	0,0016200	0,001590	0,001480	0,00107
Alun.....	»	0,0013800	0,0008320	0,000676	»	»
Gypse.....	0,0051300	0,0026300	0,0015100	0,001070	»	»
Barytine.....	0,0050100	0,0031600	0,0022400	0,001380	»	»
Quartz, conductibilité suivant l'axe..	0,0252000	0,0076000	0,0068000	0,006600	0,006300	0,00600
Cristal	0,0112000	0,0041700	0,0021900	0,002000	0,001760	0,00174
Verre.....	0,0389000	0,0182000	0,0126000	0,012600	0,012600	0,01260

Pour chaque corps, les valeurs des conductibilités varient d'un échantillon à un autre; j'ai donné ici celles des échantillons qui s'écartaient le moins de la moyenne.

Ces conductibilités spécifiques étant évaluées en unités C. G. S. électrostatiques, il suffit de diviser 9×10^{11} par les valeurs données dans le Tableau pour avoir les résistances en ohms correspondantes.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX DONNÉS PAR L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ.

Lois qui régissent les phénomènes. Loi de superposition.

Nous les avons déjà décrites en détail au commencement de ce Chapitre.

Rôle prépondérant de l'eau contenue dans les diélectriques.

C'est en effet le premier fait saillant qui se dégage de cette étude. Jusqu'à quel point l'eau est-elle la cause de la conductibilité des diélectriques? En est-elle la cause unique?

Dans tous les cas où l'on a une substance présentant quelque anomalie, quelque fissure, quelque inclusion, quelques filets visibles au microscope, on peut être sûr que la substance (comparée aux diélectriques homogènes) semblera violemment conductrice; mais que mise dans une enceinte sèche cette conductibilité diminuera, quitte à reprendre sa valeur primitive si l'on remet la substance à l'humidité. Dans de pareils cas, il n'y a donc aucun doute possible; les tourmalines fissurées, la blende, le béryl avec ses filets visibles et, en général, tous les échantillons étudiés qui n'étaient pas de la pureté la plus absolue rentrent dans cette catégorie. Quand on a une substance

bien pure, des doutes commencent à se produire ; cependant j'ai obtenu des diminutions de conductibilité bien nettes à froid, au bout d'un temps suffisant, pour des plaques parfaitement pures de spath, de mica et même de quartz.

L'effet de la chauffe sur le quartz peut être considéré comme un argument puissant, tendant à démontrer que ce corps contient une matière volatile.

Les autres corps pour lesquels je n'ai aucune preuve directe de perte ou d'introduction d'eau sont : le verre et le cristal très conducteurs et qui, comme l'on sait, sont très hygrométriques : ils doivent attirer l'eau énergiquement ; le sel gemme, la fluorine, l'ébonite, la topaze, la tourmaline pure, corps montrant à peine quelque phénomène de conductibilité ; enfin le soufre, qui est peut-être le meilleur diélectrique existant et qui montre une répulsion marquée pour l'eau (*voir* p. 236).

Pour les divers corps qui précèdent, on a encore deux arguments généraux à faire valoir : l'un résulte de l'extrême variabilité des divers échantillons d'une même substance, et l'autre des analogies des phénomènes qu'ils donnent avec ceux fournis par les matières imprégnées d'humidité.

Grande variabilité dans la conductibilité des divers échantillons d'une même substance.

Aucun des corps étudiés n'a donné des échantillons identiques entre eux ; je citerai, par exemple, les expériences faites avec diverses plaques de quartz perpendiculaires (*fig.* 4), donnant à une même température des courbes de conductibilité entièrement différentes comme grandeur et comme forme pour divers échantillons (certaines plaques donnent en moyenne des conductibilités 25 fois plus fortes que certaines autres). Je citerai encore

les expériences faites avec une plaque de sel gemme dont la conductibilité était énormément plus forte que celle des autres plaques; cette lame était cependant parfaitement pure.

Il semble bien difficile d'admettre qu'une propriété spécifique d'un corps présente de pareilles variations; il paraît bien plus probable que c'est un corps étranger en proportion variable qui entre en cause.

Signalons en passant l'extrême sensibilité de la conductibilité électrique pour révéler la présence de corps étrangers, alors que tous les autres phénomènes physiques sont impuissants à le faire et donnent les mêmes résultats, quel que soit l'échantillon expérimenté. M. Foussereau a fait une remarque analogue à propos de la pureté relative de diverses eaux distillées.

Conductibilité des corps humides.

Les corps imprégnés d'humidité ont permis de faire en quelque sorte la synthèse d'un diélectrique conducteur.

Si l'eau joue un rôle analogue à celui qu'elle a dans son état liquide ordinaire, elle ne doit pas conduire par elle-même, mais bien par les substances qu'elle dissout. M. Foussereau a montré, en effet, que la conductibilité de l'eau tend à devenir nulle quand on la débarrasse autant que possible des matières étrangères. D'un autre côté, il doit y avoir d'autant plus de matières intervenant dans la conductibilité des corps humides qu'il y a d'eau imprégnant ces corps.

La conductibilité est donc fonction de deux facteurs : 1° la matière à dissoudre; 2° l'eau d'hygrométrie. On comprend qu'une extrême variabilité puisse en résulter non seulement dans la valeur moyenne des ordonnées, mais encore dans la forme de la courbe des conductibilités des substances où l'eau est l'agent principal.

Phénomènes de polarisation interne des corps poreux humides.

Ce phénomène a été découvert par du Bois-Raymond, ainsi que je l'ai déjà mentionné plus haut. L'eau qui imbibe les corps poreux donne à ces corps une certaine conductibilité, et le passage d'un courant est accompagné d'une force électromotrice inverse de polarisation. D'après mes expériences, cette force électromotrice inverse peut atteindre plusieurs centaines de volts, alors qu'une électrolyse, dans les conditions ordinaires, ne pourrait pas en donner plus de deux.

Si l'on essayait de faire quelque hypothèse pour se rendre compte de ce qui se passe, on serait amené à supposer une certaine hétérogénéité dans la constitution de la matière ; celle-ci serait constituée par des parcelles conductrices réunies par de l'eau : on aurait alors quelque chose d'analogue à une série de voltamètres accouplés en tension. Du Bois-Raymond a émis le premier cette hypothèse.

La *loi de superposition* a ici une interprétation très remarquable ; quand la conductibilité tend vers zéro, lorsque le temps augmente indéfiniment, ce qui est le cas général, elle a pour conséquence que toute l'électricité donnée par la charge se retrouve dans la décharge, quel que soit du reste le temps de charge, c'est-à-dire qu'*il n'y a pas de phénomène analogue au courant de diffusion de l'électrolyse ordinaire.*

Cependant cette assimilation des phénomènes que présentent les corps poreux à ceux d'une suite de voltamètres accouplés en tension est insuffisante pour expliquer les phénomènes donnés par l'expérience. On peut, par exemple, obtenir la même intensité de courant dans une même lame d'une infinité de matières différentes, en utilisant des forces électromotrices extérieures de plus en plus grandes par

exemple, mais en laissant un temps de plus en plus long s'écouler après le début de la charge. L'état de la lame ne sera pas le même dans tous les cas, car l'intensité du courant décroîtra d'autant plus rapidement à partir de cette valeur commune que la force électromotrice extérieure initiale aura été plus faible, et pourtant ni la conductibilité vraie ni la capacité de polarisation n'ont dû varier, puisque, en vertu de la loi de superposition, une nouvelle variation de force électromotrice extérieure fera exactement le même effet, dans tous les cas, que si la lame n'avait subi aucune modification.

On pourrait encore supposer que la force électromotrice inverse résulte d'un phénomène d'entraînement d'eau pendant le passage du courant. Des expériences instituées pour vérifier cette hypothèse ont donné un résultat négatif.

Divers types de diélectriques conducteurs.

On peut en compter trois assez bien définis :

1° Le *mica,* donnant une courbe hyperbolique très accentuée, c'est-à-dire dans laquelle la conductibilité tend rapidement vers zéro ; on a une droite très inclinée pour la représentation graphique en $\log c$, $\log t$ (voir *fig.* 19 et 20). On a sensiblement

$$c = a\, t^{-n}.$$

Dans ce type doivent rentrer les plaques de quartz parallèles à l'axe, les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe après une chauffe prolongée, l'ébonite, la porcelaine déjà desséchée, les tourmalines pures et tous les corps fissurés, lorsqu'ils sont arrivés à un degré suffisant de desséchement.

2° Le *spath,* donnant une conductibilité constante au début, puis diminuant au bout d'un certain temps. La courbe en $\log c$, $\log t$ est fortement concave vers l'axe

log t (*fig.* 18, courbe à 100°). La conductibilité est donnée en fonction du temps par une formule exponentielle de la forme

$$c = ae^{-bt^n}$$

3° Le *verre*, donnant une courbe convexe vers l'axe des log t et une conductibilité finale sensiblement constante (voir *fig.* 21 et 22).

Ces types ne sont pas, du reste, absolument caractéristiques pour les corps qui se rattachent à chacun d'eux; c'est ainsi que le spath desséché ou chauffé vers 160° rentre dans le type du verre; à 160°, il finit même par donner comme celui-ci une conductibilité absolument constante (voir *fig.* 18). Les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe peuvent se rapprocher de chacun des types, suivant qu'on les a chauffées plus ou moins; elles donnent même souvent des courbes avec point d'inflexion dans la représentation logarithmique, se rapprochant ainsi à la fois des types du spath et du verre.

On pourrait, avec quelque vraisemblance, faire l'hypothèse que les trois types se trouvent réunis dans toute courbe de charge complète. Au début, la loi de décroissance affecterait la forme exponentielle (2e type); puis, après une portion presque hyperbolique (1er type), la conductibilité tendrait à devenir constante (3e type), cette valeur constante étant le plus souvent extrêmement faible.

Dans cette manière de voir, il faudrait admettre que, dans la plupart des cas, on ne peut saisir qu'une seule de ces trois phases dans les limites de temps entre lesquelles j'ai fait les mesures. Les courbes du spath (*fig.* 18 et 19) sont particulièrement instructives à ce point de vue; il semble qu'une élévation de température les déplace vers les valeurs négatives de log t, permettant ainsi de voir successivement les diverses phases dont nous venons de parler. Ces dernières considérations sont, je le répète, tout à fait hypothétiques.

Conductibilité de la porcelaine pendant qu'elle se dessèche. — Conductibilité du quartz perpendiculaire à froid, après divers temps de chauffe. — Conductibilité de l'ébonite, du quartz parallèle, du mica, à diverses températures.

Comparons la marche de ces trois phénomènes. En examinant les courbes (*fig.* 25, 6, 10 et 13), on est frappé de l'analogie extrême qui existe entre ces trois cas : quand la conductibilité diminue d'une façon générale, la droite représentative devient plus inclinée, c'est-à-dire que le courant qui traverse la plaque tend plus rapidement vers zéro, et cela, quelle que soit la cause qui provoque cette diminution. L'abaissement de température, le desséchement, la modification permanente du quartz après chauffe (qui est probablement aussi un desséchement) produisent ici des effets identiques sur le courant qui traverse la lame.

Relation entre la conductibilité et l'absorption de la chaleur rayonnante.

Une première étude générale et rapide de la conductibilité des diélectriques permet de les ranger dans l'ordre suivant, en commençant par les moins conducteurs. Il est intéressant de rapprocher cette liste de celle de Melloni, relative aux pouvoirs diathermanes :

Conductibilité électrique croissant du premier au dernier.	Pouvoir diathermane décroissant du premier au dernier.
Soufre.	Sel gemme.
Sel gemme.	Soufre.
Fluorine.	Fluorine.
Tourmaline claire et pure.	
Spath d'Islande.	Spath d'Islande.
Quartz.	Quartz.

Conductibilité électrique croissant du premier au dernier.	Pouvoir diathermane décroissant du premier au dernier.
Barytine.	Verre.
Alun.	Barytine.
Verre.	Tourmaline foncée.
Tourmaline foncée.	Alun.

Il y a, dans ces deux listes, des analogies frappantes et, d'une façon générale, il semble que la relation signalée par Maxwell [1] se vérifie.

On pourrait encore citer l'ébonite, qui est un bon diélectrique et qui à été signalée comme transparente pour la chaleur obscure.

Mais, il faut bien le dire, une semblable relation est excessivement vague et mal définie.

D'une part, la conductibilité est fonction du temps. On devrait probablement prendre comme conductibilité dans cette relation celle du début, immédiatement après la charge instantanée; or elle est tout à fait inconnue pour la plupart des corps.

On peut remarquer aussi que les mesures de pouvoir absorbant se rapportent à un groupe mal défini de radiations et varient fortement avec ces radiations. J'ai montré le rôle considérable joué par l'eau intérieure du corps dans la conductibilité des diélectriques ; si cette eau agit aussi en chaleur rayonnante, et cela paraît probable, tous les pouvoirs diathermanes connus seraient à redéterminer.

Les tourmalines pures sont très analogues en tant que conductibilité pour les plaques parallèles ou normales à l'axe; elles ne devraient pas l'être.

On peut dire aussi que le quartz, dans son état ordinaire,

---

[1] C'est à dessein que le mica et la topaze ne figurent pas sur la liste; les effets d'absorption et ceux de conductibilité présentés par une même plaque ne se correspondent pas suivant la théorie, la vibration de la lumière devant se faire dans la direction de la conductibilité pour que la comparaison soit possible.

devrait présenter pour la chaleur rayonnante des phénomènes d'absorption variables avec la direction, analogues à ceux que les tourmalines présentent pour la lumière. On n'a jamais signalé ce fait.

Tels sont les arguments pour et contre la relation signalée. La question, pour être élucidée, demanderait de nouvelles recherches, et comme conductibilité et comme chaleur rayonnante.

NOTE.

DIÉLECTRIQUES ENVISAGÉS AU POINT DE VUE DE LEURS QUALITÉS COMME CONDENSATEURS.

L'étude que j'ai faite des divers diélectriques permet d'apprécier les qualités relatives qu'ils présenteraient pour la construction des condensateurs, des microfarads par exemple.

Cherchons la capacité apparente γ d'un condensateur, ayant 1^{cq} de surface et 1^{cm} d'épaisseur, après différents temps de charge. Considérons le cas où, à partir d'une seconde et pendant un temps assez long, la courbe de charge est une courbe hyperbolique.

Désignons par D le pouvoir inducteur spécifique correspondant à une charge d'une seconde. La conductibilité spécifique au temps t est donnée par la formule

$$c = at^{-n};$$

la quantité d'électricité mise en jeu entre t_1 et t_2 est alors

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c_t\,dt = \frac{a}{1-n}\left[t_2^{1-n} - t_1^{1-n}\right],$$

d'où l'on déduit pour γ au temps t

γ_t = charge 1″ + charge lente jusqu'à t,

$$\gamma_t = \frac{D}{4\pi} + \frac{a}{1-n}\left(t^{1-n} - 1\right) = \left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) + \frac{a}{1-n}\,t^{1-n}.$$

La quantité $\left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right)$ représenterait le pouvoir inducteur correspondant à une charge instantanée, si la loi hyperbolique pouvait s'appliquer depuis le début même de la charge.

Voici pour divers corps, d'après les valeurs de D, a, n trouvées dans ce travail, la capacité de 1^{cc} ponr divers temps de charge :

	Mica.	Ébonite.	Quartz (plaque parallèle).
D	8	3,8	4,54
a	0,00381	0,000913	0,00112
n	0,920	0,743	0,907
γ (1 seconde)	0,6370	0,3022	0,3615
γ 10 (10 secondes)	0,6466	0,3051	0,3638
γ 100 (100 secondes)	0,6582	0,3102	0,3671
γ 1000 (1000 secondes)	0,6725	0,3196	0,3709

On voit que l'ébonite serait un bon diélectrique pour microfarad. Un instrument de ce genre, donnant d'excellents résultats, a, en effet, été construit.

Le mica donne des résultats médiocres.

Le quartz, en plaque parallèle à l'axe, en donnerait d'excellents.

Le sel gemme et la fluorine donneraient des résultats presque parfaits, se comportant sensiblement comme des condensateurs à lame d'air.

Une des conséquences de ce travail, c'est du reste que tous les diélectriques seraient probablement également bons si l'on parvenait à les dessécher complètement.

Généralement, lorsqu'on se sert d'un condensateur, on charge celui-ci pendant un temps assez court θ, puis on décharge le condensateur dans un galvanomètre en utilisant la décharge pendant un temps t assez grand par rapport à θ. Il convient, du reste, de remarquer que le temps pendant lequel dure la décharge n'est généralement pas négligeable par rapport à la durée d'oscillation de l'aiguille

du galvanomètre, et qu'il y a là une cause d'erreur spéciale.

Mais cette question de l'influence et des conditions d'emploi du galvanomètre mise à part, la loi de superposition va nous permettre de calculer ce qui se passe relativement au diélectrique en particulier.

Au moment où l'on décharge, la différence de potentiel produite donnerait, si elle était seule, la quantité

$$\left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) + \frac{a}{1-n} t^{1-n}.$$

Mais la charge aurait encore donné, pendant cet intervalle de temps, une quantité de signe contraire

$$\frac{a}{1-n}\left[(t+\theta)^{1-n} + \theta^{1-n}\right].$$

On a donc pour la capacité γ' calculée d'après la décharge

$$\gamma' = \left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) + \frac{a}{1-n}\left[t^{1-n} + \theta^{1-n} - (t+\theta)^{1-n}\right];$$

posons $t = N\theta$,

$$\gamma' = \left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) + \frac{a}{1-n}\theta^{1-n}\left[N^{1-n} + 1 - (1+N)^{1-n}\right];$$

si N est grand, on aura approximativement

$$\gamma' = \left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) + \frac{a}{1-n}\theta^{1-n}\left(1 - \frac{1-n}{N^n}\right).$$

On voit, comme il fallait s'y attendre, que si N tend vers l'infini, le condensateur finit par rendre toute l'électricité qu'il a reçue pendant la charge. Si n est petit, la décharge se rapproche beaucoup de la décharge instantanée $\left(\frac{D}{4\pi} - \frac{a}{1-n}\right) = \gamma_0$.

Ceci montre pourquoi on peut faire de bonnes déterminations de pouvoir inducteur avec des corps donnant une

conductibilité à peu près constante (comme le spath) : ce sont, en effet, ceux pour lesquels n est très petit.

RÉSUMÉ.

1° J'ai fait connaître une nouvelle méthode de mesure pour les pouvoirs inducteurs et la conductibilité des diélectriques; cette méthode est basée sur l'emploi d'un nouvel appareil, le quartz piézo-électrique.

2° J'ai appliqué cette méthode à l'étude des pouvoirs inducteurs des diélectriques cristallins, quartz, spath, sel gemme, fluorine, tourmaline, béryl, topaze, mica, gypse, soufre, alun, et aussi de quelques autres corps non cristallisés, l'ébonite et la porcelaine.

3° J'ai étudié les phénomènes de conductibilité dans les diélectriques cristallisés cités plus haut, et aussi ceux du verre, du cristal, de la blende, et cela à diverses températures. Je me suis surtout placé au point de vue des variations d'intensité de la conductibilité apparente avec le temps.

4° J'ai donné quelques lois générales : en particulier, celle que j'ai désignée sous le nom de *loi de superposition* et qui montre l'indépendance des effets produits par diverses variations de force électromotrice.

5° J'ai étudié à fond les propriétés du quartz. Ce corps conduit fortement pour un diélectrique dans la direction de l'axe optique et insensiblement dans une direction normale à cet axe. Cette différence de conductibilité avec la direction dans le quartz donne lieu à des phénomènes frappants. Tel est le cas des lames parallèles à l'axe, quand les extrémités de l'axe optique sont en communication avec la terre. Ces lames se comportent, à partir d'une température de 120°, comme des diélectriques dont le pouvoir inducteur serait égal à zéro.

Une chauffe prolongée modifie complètement les propriétés du quartz et, lorsqu'elle a été maintenue pendant

un temps suffisant, la conductibilité suivant l'axe a complètement disparu.

6° *J'ai montré que l'eau joue un rôle capital dans la conductibilité d'un grand nombre de diélectriques;* il est même possible qu'il en soit ainsi pour tous.

7° Avec des plaques de porcelaine dégourdie maintenues humides, j'ai reproduit divers types de conductibilité des diélectriques.

Les corps poreux humides se polarisent pendant le passage d'un courant électrique. J'ai étudié ce phénomène, découvert par du Bois-Raymond. Les courants qui traversent la porcelaine humide obéissent à la loi de superposition et les forces électromotrices de polarisation peuvent atteindre plusieurs centaines de volts.

8° J'ai comparé la liste des conductibilités à celle des pouvoirs absorbants. Il semble y avoir une relation, mais on ne peut rien affirmer de certain.

SUR L'ÉTAT DE LA MATIÈRE AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE;

PAR MM. CAILLETET ET COLARDEAU.

La découverte du point critique, en dehors de l'importance qu'elle a eue en indiquant aux physiciens la marche à suivre pour liquéfier les gaz dits permanents, leur a fourni de nouveaux éléments pour étudier la manière dont s'effectue le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

En observant la disparition subite de la surface terminale du liquide, dans un tube scellé contenant de l'eau ou de l'éther, et chauffé à une température suffisante, l'interprétation parut très simple à Cagniard-Latour, et il la formula immédiatement en disant que, lorsqu'un liquide enfermé en vase clos dépasse une certaine température, il

se vaporise totalement dans l'espace qu'il occupait primitivement à l'état liquide.

D'après cette interprétation, la température critique serait celle à laquelle se produit une discontinuité brusque dans l'état de la matière, l'état liquide cessant complètement d'exister au-dessus de cette température.

Dans ses expériences classiques sur la liquéfaction et le point critique de l'acide carbonique, Andrews émet quelques doutes sur cette manière de voir ; mais la discussion de l'ensemble de ses observations ne lui permet pas de donner d'une façon positive une interprétation plus satisfaisante, et aucune conclusion nette ne peut être tirée de son Mémoire.

Nous nous sommes demandé si les choses se passent réellement comme l'indique Cagniard-Latour, et nous avons cherché à déterminer, par diverses expériences, si, malgré la transformation apparente de toute la masse en gaz, l'état liquide ne persisterait pas au delà de la température critique.

Nous avons, pour cela, eu recours d'abord à une matière pouvant se dissoudre dans l'acide carbonique liquéfié en le colorant. Des expériences réalisées par l'un de nous avaient montré que, parmi les substances colorantes solides essayées dans ce sens, on ne trouve guère que l'iode [1]; mais la combinaison immédiate de ce corps avec le mercure, qui sert à la compression du gaz dans les appareils, donne un dépôt d'iodure qui détruit la coloration du liquide et rend opaques les parois des tubes. Cet inconvénient, qui avait été un obstacle à son emploi, a été évité, dans nos dernières expériences, en recouvrant

---

[1] CAILLETET et HAUTEFEUILLE, *Changements d'état dans le voisinage du point critique* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 840; 1881). Dans cette Note, nous avions indiqué également l'huile de galbanum comme colorant, mais la médiocre solubilité de cette substance ne nous avait donné que des résultats dont la netteté est loin d'être comparable à ce que donne l'iode.

le mercure d'une légère couche d'acide sulfurique, qui ne se mélange pas avec l'acide carbonique liquéfié et s'oppose à la formation de l'iodure.

Nous avons déposé par vaporisation, à la partie supérieure des tubes à compression, une petite quantité d'iode. Dès que le gaz liquéfié atteint ce niveau, il prend une coloration rose violacé, d'un aspect analogue à celui de l'iode dissous dans le chloroforme ou de l'iode en vapeur. En chauffant le tout au-dessus de $+31^{\circ}$, température critique de l'acide carbonique, le ménisque disparaît avec les caractères habituels; mais la coloration persiste dans toute la région du tube occupée primitivement par le liquide. Elle ne se répartit pas dans toute la masse. Dans le voisinage du point où a disparu le ménisque, elle s'affaiblit graduellement sur une longueur de quelques millimètres, sans atteindre la région supérieure du tube, qui reste complètement incolore. Ceci semble indiquer que la surface seule du liquide disparaît, mais que celui-ci continue à exister au fond du tube.

On pourrait objecter toutefois que, au-dessus de la température critique, la vapeur jouit de la propriété de dissoudre l'iode. Il n'en est rien, car la partie supérieure de la masse reste incolore au contact de l'iode solide adhérent au tube.

L'emploi du spectroscope confirme d'ailleurs pleinement cette conclusion. On sait, en effet, que le spectre d'absorption de l'iode dissous dans un liquide est absolument différent de celui de l'iode en vapeur. Or, en suivant le phénomène, on ne trouve aucun changement dans le spectre au delà du point critique : il continue à être celui que donne l'iode dissous dans un liquide. On ne peut donc admettre que la persistance de la coloration soit due à une dissolution de la matière colorante dans le gaz, car l'iode devrait évidemment prendre, dans ces conditions, l'état moléculaire correspondant à l'état gazeux et non à l'état liquide.

Enfin une série d'expériences d'un ordre tout différent apporte de nouvelles preuves à l'appui de la conclusion précédente.

Imaginons un tube de capacité donnée contenant des quantités plus ou moins grandes d'un gaz liquéfié. Chauffons-le graduellement jusqu'au point critique, la pression va augmenter avec la température et le tracé graphique des résultats donnera la courbe bien connue des tensions de la vapeur saturée du gaz liquéfié.

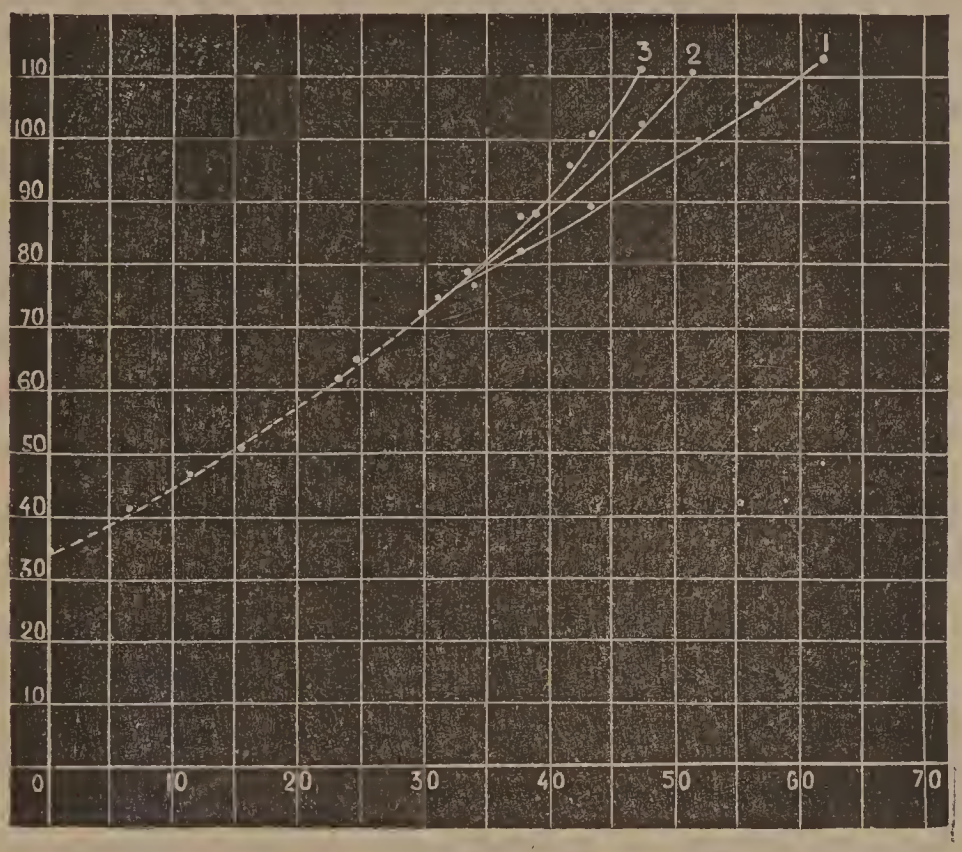
Si au point critique il y a vaporisation totale, c'est-à-dire disparition complète du liquide, la vapeur cesse d'être saturée et, à partir de ce moment, on n'a plus qu'un gaz fortement comprimé, qui se dilate en vase clos; la courbe correspondant à sa dilatation ne doit pas prolonger celle de la vapeur saturée. De plus, cette nouvelle courbe doit toujours être la même, quelle que soit la quantité de liquide contenue dans le tube au moment de la vaporisation totale, puisqu'à ce moment le liquide, se réduisant en vapeur dans l'espace qu'il occupait, produit dans toute la longueur de ce tube une matière homogène jouissant toujours de toutes les propriétés d'un gaz renfermé dans le volume total sous la pression critique.

Au contraire, admettons que l'état liquide persiste : la vaporisation devra se continuer au delà du point critique, la vapeur restant saturée jusqu'à l'épuisement complet du liquide. Dans ce cas, la seconde partie de la courbe ne devra pas toujours être la même; elle s'élèvera d'autant plus rapidement que la masse du liquide existant dans le tube au moment du point critique sera plus grande.

La figure ci-jointe montre que les choses se passent bien ainsi. Les courbes tracées et numérotées 1, 2, 3 correspondent aux cas où le liquide occupe, au moment de la disparition du ménisque, des portions de la longueur du tube égales à $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{9}{10}$. On voit que la seconde partie de la courbe dépend absolument du volume du liquide comparé au volume total; la portion ponctuée relative aux

températures inférieures au point critique est au contraire la même dans les trois cas. C'est la courbe des vapeurs saturées.

Fig. 1.



Cette hypothèse de la persistance du liquide au delà de la température critique avait été proposée par Ramsay en 1880, puis reprise et développée par Jamin quelques années plus tard (1883), à propos de l'expérience suivante faite par l'un de nous ([1]).

Si l'on comprime un mélange formé de 1 partie d'air pour 5 parties d'acide carbonique, on voit d'abord le gaz se liquéfier partiellement sous une pression moyenne, puis, en continuant à élever la pression, sans varier la température, on voit la surface terminale du liquide subir toutes les transformations qui se produisent lors de la disparition du ménisque de l'acide carbonique au point critique. Vers 130^{atm} à 150^{atm}, ce ménisque a totalement

([1]) L. Cailletet, *Compressibilité des mélanges gazeux* (*Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 192; 1880).

disparu et la matière qui remplit le tube semble homogène.

Voici l'explication proposée par Jamin [1]. Pour une pression moyenne, l'acide carbonique atteint son point de saturation et se liquéfie partiellement. Si l'on continue à réduire le volume, la pression de l'acide carbonique n'augmente plus puisqu'elle a atteint son maximum ; mais celle de l'air superposé continue à croître indéfiniment, et avec elle la densité totale de l'atmosphère gazeuse. Cette densité devient bientôt égale à celle du liquide déjà formé. Alors celui-ci ne reste plus au fond du vase, il nage dans cette atmosphère, ayant perdu tout son poids suivant le principe d'Archimède. On est porté à croire que l'acide carbonique a perdu la propriété de se liquéfier sous pression, il n'a perdu que la propriété de se rassembler au fond du vase par excès de densité.

En généralisant cette explication, Jamin avait donné une interprétation tout à fait analogue du point critique. A mesure que la température s'élève, la densité du liquide diminue de plus en plus, à cause de sa grande dilatation. Pendant ce temps, la quantité de vapeur superposée au liquide augmente rapidement et sa densité ne cesse de croître. A une certaine température ces densités doivent devenir égales.

A ce moment la vapeur ne tend plus à occuper la partie supérieure, ni le liquide la partie inférieure, la surface de séparation cesse d'être distincte : le liquide nage dans une atmosphère de même densité en formant avec elle une évritable émulsion.

Comme vérification de cette explication, Jamin proposait l'expérience suivante. Supposons qu'avec le mélange d'acide carbonique et d'air on continue à augmenter la pression totale à partir de la disparition du ménisque, l'acide carbonique continuera à se liquéfier et sa densité

---

(1) J. Jamin, *Point critique des gaz liquéfiés et des mélanges gazeux* (*Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 329; 1883).

variera peu ; mais celle de l'atmosphère gazeuse augmentera indéfiniment et deviendra supérieure à celle du liquide, qui s'en séparera à nouveau. Mais alors il se rassemblera au sommet du tube au lieu de tomber au fond.

De même, dans le cas du point critique, la diminution de densité du liquide par la dilatation doit se continuer au delà de ce point, ainsi que l'augmentation de densité de la vapeur saturée. Il devrait donc se produire, en continuant à chauffer après la disparition de la surface terminale, le renversement du phénomène signalé plus haut, c'est-à-dire la réunion du liquide en masse à la partie supérieure du tube.

Cette seconde partie de la théorie de Jamin, soumise à plusieurs reprises à de nombreux essais, n'a donné que des résultats négatifs, même en poussant les pressions ou les températures jusqu'à produire la rupture des tubes.

Pour rechercher une explication plus complète et plus satisfaisante, et pour confirmer en même temps la conclusion que nous avons donnée plus haut, savoir la persistance de l'état liquide au delà du point critique, nous avons entrepris une série d'expériences complémentaires en prenant pour guide un phénomène intéressant que nous avons observé sur certains mélanges liquides.

En 1876, M. Duclaux a montré [1] que deux liquides qui ne se dissolvent pas à une certaine température peuvent le faire en toutes proportions dès qu'on les chauffe à un degré convenable. Parmi ces liquides, on peut citer l'alcool amylique et l'alcool ordinaire convenablement dilué.

Nous avons renfermé ces deux liquides dans un tube ; à la température ordinaire, l'agitation ne les mélange pas intimement ; elle donne un liquide trouble qui, au repos, se sépare bientôt en deux couches parfaitement distinctes, séparées par un ménisque très net, comme celui de l'acide carbonique liquide au-dessous du point critique.

---

(1) Duclaux, *Journal de Physique*, 1re série, t. V ; 1876.

Si l'on vient à chauffer ce tube, la netteté du ménisque diminue : il s'estompe, s'épaissit, puis disparaît bientôt complètement, exactement comme celui de l'acide carbonique à la température de $+31^{\circ}$. A ce moment-là, si l'on agite, on voit se produire dans la masse les mêmes stries ondulantes décrites par Andrews pour l'acide carbonique, puis le liquide s'éclaircit, le mélange des deux corps devient absolument limpide et homogène.

En résumé, on retrouve là la reproduction parfaite des effets observés au point critique avec les gaz liquéfiés.

Le liquide inférieur joue le rôle de la portion du gaz condensée à l'état liquide, et la couche supérieure le rôle de l'atmosphère gazeuse. L'addition d'une trace de fuchsine colore l'une des deux couches seulement et donne un phénomène entièrement comparable à celui que nous a fourni l'acide carbonique coloré par l'iode. Le ménisque disparaît seul, chacune des deux couches liquides restant respectivement à la place qu'elle occupait, l'une incolore, l'autre colorée par la fuchsine.

Le parallélisme complet des phénomènes observés avec ces liquides et avec les tubes à acide carbonique liquéfié leur rend applicable l'explication donnée par Jamin et basée sur l'égalisation des densités. Notre premier soin a donc été de rechercher si, à la température où se produit la disparition de la surface de séparation des deux liquides, les densités de ceux-ci sont devenues égales. L'expérience est facile ici, puisque les liquides dont il s'agit n'ont plus à être maniés sous pression. Nous avons introduit ces liquides dans un tube en U, à la température ordinaire : la différence des densités entraîne l'inégalité des niveaux dans les deux branches.

En chauffant, on devrait voir cette dénivellation disparaître au moment de l'égalisation des densités. Or l'expérience montre qu'elle ne disparaît pas ; la différence des niveaux varie peu pendant l'échauffement et elle est encore environ de 1^{cm} à la température où s'efface le ménisque pour un tube en U dont les branches ont 20^{cm} ou 30^{cm} de long.

L'explication de Jamin se trouve donc en défaut ici. Il faut admettre que, si la surface de séparation disparaît, ce n'est pas parce que le liquide inférieur vient nager dans le liquide supérieur de même densité, mais bien parce que l'élévation de température a communiqué à ces deux liquides la propriété de se dissoudre mutuellement en toutes proportions, propriété qu'ils ne possédaient pas à la température ordinaire.

Ce résultat nous ayant permis de mettre sérieusement en doute l'hypothèse de Jamin sur le point critique des gaz liquéfiés, nous avons cherché à étendre à ceux-ci l'expérience précédente. Des recherches faites il y a quelques années par l'un de nous ([1]) sur la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées avaient montré que la différence de ces densités va bien en diminuant quand la température s'élève, de sorte que le tracé graphique des résultats semblait montrer qu'elles tendent vers une limite commune au point critique. En réalité, cette conclusion donnée par nous n'avait pu être complètement vérifiée, à cause de la difficulté et de l'incertitude des mesures précises dans le voisinage immédiat du point critique.

La vérification complète ayant ici une importance capitale, nous avons pu résoudre la question par l'expérience suivante.

Nous avons comprimé de l'acide carbonique dans les deux branches d'un tube en O renfermant, dans la courbure inférieure, de l'acide sulfurique qui s'élève à la même hauteur dans les deux branches.

En refroidissant une des branches de ce tube, la majeure partie de l'acide carbonique s'y condense à l'état liquide. Nous avons ainsi obtenu une colonne de gaz liquéfié de 12^{cm} à 15^{cm} d'un côté et de quelques centimètres de l'autre. Dans ces conditions, on a une forte dépression du niveau de l'acide

---

([1]) CAILLETET et MATHIAS, *Densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées* (*Journ. de Phys.*, 2e série, t. V; 1886, et t. VI, 1887).

sulfurique dans la branche qui contient le plus de gaz liquéfié. En chauffant graduellement le tube dans un bain d'eau tiède, on voit bien la dénivellation diminuer, mais elle ne disparaît nullement d'une façon complète au point critique, comme cela devrait arriver si la densité du liquide devenait égale à celle de la vapeur saturée. Dans cette expérience, répétée à plusieurs reprises, elle était encore de 4^{mm} environ à plusieurs degrés au-dessus du point critique.

Il faut donc renoncer à admettre que la disparition apparente du liquide au point critique est due à l'égalisation des densités.

Cette dernière expérience montre d'ailleurs en même temps, de la manière la plus nette, que le point critique n'est pas non plus celui où aurait lieu, d'après les idées de Cagniard-Latour, la vaporisation totale du liquide.

En effet, si cela était, les deux branches du tube en O devraient renfermer toutes deux uniquement du gaz, à partir de 31°; la dénivellation de l'acide sulfurique devrait donc, dans tous les cas, cesser dès qu'on aurait dépassé ce point.

L'observation de ce qui se produit pendant le refroidissement de l'appareil apporte d'ailleurs encore une nouvelle preuve de la persistance de l'état liquide au delà de 31° pour l'acide carbonique.

En effet, si la vaporisation avait été totale, on aurait évidemment des condensations égales de liquide dans les deux branches, lors du refroidissement.

Or ce n'est pas là ce que l'on voit : il se condense toujours plus de liquide dans la branche qui primitivement en contenait le plus.

En résumé, nous croyons pouvoir tirer de l'ensemble de ces recherches les conclusions suivantes :

1° La température critique d'un gaz liquéfié n'est pas celle où ce liquide se vaporise totalement d'une façon brusque, dans l'espace qui le renferme : l'état liquide persiste au delà de cette température;

2° Ce n'est pas non plus la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité ;

3° C'est la température où un liquide et l'atmosphère gazeuse qui le surmonte deviennent susceptibles de se dissoudre mutuellement et en toutes proportions, en formant, après agitation, un mélange homogène.

Remarquons que cette conclusion s'applique aussi bien au point critique observé par accroissement de pression sur les mélanges partiellement liquéfiables, tels que ceux d'acide carbonique et d'air, qu'à celui observé par élévation de la température sur un gaz unique liquéfié. L'emploi du tube en O, contenant de l'acide sulfurique, nous a montré aussi que la disparition des ménisques de la portion liquéfiée, sous l'influence d'un accroissement convenable de pression, n'entraîne pas l'égalisation des niveaux de l'acide sulfurique dans les deux branches. Nous avons pu voir persister une dénivellation de 10^{mm} à 15^{mm} alors qu'il ne restait plus trace de ménisque dans le tube.

De ces expériences résultent encore quelques conséquences que nous croyons devoir développer en terminant.

Puisque l'état liquide persiste au-dessus de la température critique, il ne doit pas être absolument nécessaire d'abaisser au-dessous de cette température celle d'un gaz pour le liquéfier.

Le liquide doit réellement prendre naissance par une pression suffisante, au-dessus de ce point critique ; mais, au lieu de se séparer de la masse gazeuse non encore liquéfiée, il y reste dissous.

La vérification directe de ce fait présentait un très grand intérêt. Nous l'avons obtenue très facilement en prenant le tube à dépôt d'iode, signalé plus haut et rempli d'acide carbonique. Nous l'avons chauffé avant toute compression vers $+ 40°$, soit à une température supérieure d'environ 9° au point critique, puis nous avons donné une pression de 80^{atm} à 100^{atm} ; nous avons vu la masse comprimée prendre la co-

loration rose violacé caractéristique de l'iode dissous et cette coloration, observée au spectroscope, a bien donné le spectre de l'iode dissous dans un liquide et non de l'iode gazeux.

Il est probable d'après cela que, bien qu'on n'ait pu encore atteindre, d'une façon permanente, la température critique très basse de l'hydrogène, on a dû cependant en arriver assez près pour produire la liquéfaction de ce gaz dans les conditions qui viennent d'être indiquées.

Enfin l'interprétation donnée plus haut du point critique fournit quelques données intéressantes sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux de la matière.

Le point critique étant, nous l'avons dit, la température à laquelle un liquide devient soluble en toutes proportions dans l'atmosphère qui le surmonte, si l'on amène à cette température un tube renfermant une très petite quantité de liquide, on aura, après la disparition du ménisque et l'agitation de la masse, un tout homogène qui sera une dissolution très étendue d'un liquide dans un gaz : elle présentera surtout les propriétés d'un gaz, aussi légèrement altérées qu'on voudra, par la faible quantité du liquide dissous.

Si la proportion du liquide augmente, les propriétés du liquide proprement dit s'accuseront aux dépens de celles du gaz, et enfin, avec un tube renfermant une quantité de liquide susceptible de le remplir presque complètement à la température critique, on aura au-dessus de ce point et après agitation une masse homogène dans laquelle les propriétés du gaz auront presque complètement disparu pour faire place presque exclusivement à celles du liquide. On peut donc concevoir et obtenir ainsi une série de corps homogènes mixtes, réalisant, d'une façon tout à fait continue, toutes les transitions possibles entre l'état gazeux et l'état liquide de la matière.

Tous ces systèmes intermédiaires prennent d'ailleurs, d'eux-mêmes, naissance quand on chauffe, sans l'agiter, au point critique, un tube renfermant un gaz liquéfié. On

sait que, dans ces conditions, le ménisque, avant de disparaître totalement, devient diffus et paraît s'épaissir graduellement sur une longueur de plusieurs millimètres pour se fondre insensiblement dans le reste de la masse; c'est dans toute l'étendue de cette région qu'apparaît, inversement, pendant le refroidissement, un petit nuage qui s'éclaircit bientôt en laissant voir à nouveau le ménisque. Ces apparences s'expliquent facilement. En effet, dès qu'on atteint la température critique, il se produit par diffusion, au voisinage de la surface terminale, une dissolution réciproque du gaz et du liquide. Elle est d'autant plus riche en liquide que la région considérée se trouve située plus bas au-dessous du point où a disparu le ménisque, tandis qu'elle s'enrichit indéfiniment en gaz au-dessus de ce point.

C'est précisément la superposition de tous ces systèmes intermédiaires qui produit l'épaississement du ménisque qui précède sa disparition totale, et si, à ce moment, on suit le tube depuis le bas jusqu'au sommet, on passe de l'état liquide parfait à l'état gazeux parfait, en rencontrant sur son chemin tous les intermédiaires possibles.

SYNTHÈSES AU MOYEN DE L'ÉTHER CYANACÉTIQUE. ÉTHERS CYANOSUCCINIQUE ET CYANOTRICARBALLYLIQUE;

PAR MM. A. HALLER ET L. BARTHE.

Dans une série de Communications (1), l'un de nous a démontré que l'éther cyanacétique, traité par de l'alcoolate de sodium, échange de l'hydrogène contre le métal alcalin, et que le dérivé obtenu se prête facilement aux synthèses.

Dans une Note sommaire parue dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (2), nous avons fait voir que

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1625; t. CV, p. 169; t. CVI, p. 1083; etc.
(2) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1413.

l'éther cyanacétique sodé fournissait avec l'éther monochloracétique les éthers cyanosuccinique et cyanotricarballylique. La préparation de ces corps et leurs propriétés offant quelque intérêt, nous avons cru devoir insister davantage sur ce sujet et faire un historique plus développé.

L'éther cyanosuccinique paraît déjà avoir été obtenu par M. Orlowsky (1), en traitant l'éther monobromosuccinique par du cyanure de potassium. L'auteur se borne à mentionner la préparation de ce corps et sa transformation en acide éthényltricarbonique sous l'influence de la potasse. Il ne donne aucune de ses propriétés.

MM. Nicolaus Zelinsky et Athanasius Bitschichin (2) viennent de le trouver parmi les produits du traitement de l'éther monochloracétique par du cyanure de potassium. La réaction en vertu de laquelle il se forme est la même que la nôtre :

$$(1)\qquad CH^2Cl.CO^2C^2H^5 + CAzK = KCl + CH^2\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

$$(2)\qquad CH^2\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CAzK = CAzH + CHK\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

$$(3)\qquad CHK\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CH^2\text{-}Cl.CO^2C^2H^5 = KCl + \begin{array}{l} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

L'éther monochloracétique, en réagissant sur le cyanure de potassium, fournit, comme on sait, du chlorure de potassium et de l'éther cyanacétique, lequel, en vertu de son caractère faiblement acide, décompose une molécule de cyanure de potassium pour donner de l'éther cyanacétique potassé [équation (2)]; celui-ci réagit, à son tour, sur l'éther monochloracétique restant pour donner naissance à l'éther cyanosuccinique [équation (3)].

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 348; BEILSTEIN, *Handbuch*, t. I, p. 592.

(2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3400.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous sommes partis directement de l'éther cyanacétique sodé et avons opéré de la façon suivante :

A 22^{gr} d'éther cyanacétique rectifié et sec, préalablement étendu de 20^{gr} d'alcool absolu, on ajoute $4^{gr},6$ de sodium dissous dans 100^{gr} d'alcool absolu. Sans se préoccuper du précipité qui se forme, on introduit dans le mélange $24^{gr},5$ d'éther monochloracétique pur, et l'on chauffe dans un appareil à reflux. On arrête l'opération quand une portion du liquide, étendu d'eau, ne présente plus de réaction alcaline. Après refroidissement, on filtre pour séparer le chlorure de sodium, et l'on chasse l'alcool par distillation. Le résidu est lavé avec de l'eau, puis agité avec de l'éther. Après épuisement, on dessèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium; on distille l'éther, et le produit huileux qui reste est finalement soumis à la rectification dans le vide.

Cette distillation fournit d'abord de l'alcool, de l'éther monochloracétique et de l'éther cyanacétique non entrés en réaction, puis un liquide qui passe de 157° à 167° ($H = 14^{mm}$). A partir de cette température, le produit qui reste dans le ballon commence à jaunir et ne distille plus guère que vers 185° jusqu'à 200°-215°, en fournissant une huile épaisse qui, souvent, se concrète partiellement dans le réfrigérant. Enfin, il reste un résidu noirâtre dans le rectificateur. Nous reviendrons plus loin sur ce produit solide.

La partie passant de 157° à 167° a été soumise à une nouvelle rectification dans le vide. La majeure partie passe de 157° à 160° sous une pression de 14^{mm}.

Ce corps constitue l'éther cyanosuccinique et se forme en vertu de la réaction

$$CH\,Na\begin{cases} CAz \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{cases} + CH^2\,Cl.\,CO^2\,C^2\,H^5 = Na\,Cl + \begin{array}{c} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CO^2\,C^2\,H^5 \end{array}.$$

L'analyse a, en effet, donné les nombres suivants :

Matière.....	0,2216	Matière.....	0,2898
Acide carbonique.....	0,4366	Ammoniaque trouvée...	0,01883783
Eau.....	0,1365		

ce qui, réduit en centièmes, fournit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}AzO^4$.
Carbone.....	53,72	54,27
Hydrogène.....	6,84	6,53
Azote.....	7,04	7,03

Propriétés. — L'éther cyanosuccinique est un liquide incolore, très épais, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Il bout à 260°-262° à la pression ordinaire, sans subir de décomposition notable. MM. Zelinsky et Bitschichin attribuent à leur éther le point d'ébullition 280°-290°. Soumis à un froid de 20° au-dessous de 0°, il ne se solidifie point.

Grâce à la présence du groupement $CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$, il est susceptible de fournir un dérivé sodé $\begin{array}{c} CNa\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array}$ qui a permis à l'un de nous de réaliser un certain nombre de synthèses nouvelles.

Si l'on abandonne une solution d'éther cyanosuccinique dans de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, il se dépose, au bout de quelque temps, du chlorhydrate d'ammoniaque. Quand ce dépôt n'augmente plus, on évapore le liquide et on lave le résidu avec une solution de carbonate de soude. L'huile qui reste est reprise par de l'éther, et la solution, après avoir été desséchée sur du chlorure de calcium, est distillée dans le vide partiel.

La majeure partie du produit passe entre 156°-158° sous une pression de 15^{mm}, et à 267° (corr.) à la pression de 750^{mm}.

Ce corps fournit à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0,5355
	H^2O trouvée	0,3584
	CO^2 »	1,0406
II.	Matière	0,4870
	H^2O	0,3392
	CO^2	0,9597

Ce qui fournit

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{11}H^{18}O^6$.
C pour 100	52,99	53,73	53,65
H	7,43	7,73	7,31

Ces nombres correspondent à ceux de l'éther éthényltricarbonique formé en vertu de la réaction

$$\begin{array}{l} CH \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CO^2C^2H^5 \end{array} + 2C^2H^5OH + 2HCl$$

$$= \begin{array}{l} CH \begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CO^2C^2H^5 \end{array} + AzH^4Cl + C^2H^5Cl.$$

Cet éther est probablement identique avec celui obtenu par M. Bischoff (¹), en traitant l'éther malonique sodé par de l'éther monochloracétique. Cet auteur lui attribue 278° (non corr.) comme point d'ébullition.

Éther cyanotricarballylique :

$$\begin{array}{c} CAz \quad CO^2C^2H^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO^2.C^2H^5.CH^2 - C - CH^2.CO^2C^2H^5. \end{array}$$

Dans la préparation de l'éther cyanosuccinique, nous avons vu que, vers 200°-215° surtout, sous une pression de

(¹) *L. Annalen,* t. CCXIV, p. 38.

14^{mm}, il passe un produit visqueux qui se prend quelquefois en masse dans le récipient. On peut d'ailleurs faciliter cette solidification, en soumettant le produit à un refroidissement de quelques degrés au-dessous de 0°. La masse cristalline qu'on obtient est disposée sur des plaques de porcelaine dégourdie, pour la débarrasser d'un produit huileux qui la souille, puis finalement dissoute dans de l'alcool. Cette solution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer, au bout de quelque temps, de beaux cristaux blancs, durs, fondant à 40°-41°, solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'eau et les alcalis.

Ce corps, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

I.	Matière	0,4248
	CO^2 trouvé	0,8484
	H^2O »	0,2530
II.	Matière	0,3988
	CO^2	0,7986
	H^2O	0,2442
I.	Matière	0,3808
	AzH^3	0,02159
II.	Matière	0,2837
	AzH^3	0,0165

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{13}H^{19}AzO^6$.
C	54,46	54,61	54,74
H	6,61	6,80	6,67
Az	4,76	4,80	4,91

Cette formule répond à celle d'un éther cyanotricarballylique. On peut, en effet, expliquer la formation de ce corps de la façon suivante : une partie de l'éther monochloracétique produit avec de l'éther cyanacétique sodé de l'éther cyanosuccinique, lequel, en réagissant sur l'éther

sodé restant, donne de l'éther cyanosuccinique sodé; celui-ci subit à son tour l'action de l'éther monochloracétique pour fournir l'éther cyanotricarballylique.

Les équations suivantes rendent compte de ces réactions successives :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\,Na-CO^2C^2H^5 \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown \end{matrix} + CH^2Cl.CO^2C^2H^5 \\ \quad = NaCl + \begin{array}{l} CH \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} \\ \quad | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array}, \end{array}\right.$$

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} \begin{array}{l} CH \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} \\ | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array} + CH\,Na-CO^2C^2H^5 \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown \end{matrix} \\ \quad = CH^2 \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} + \begin{array}{l} CNa \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} \\ | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array}, \end{array}\right.$$

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \begin{array}{l} CNa \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} \\ | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array} + CH^2Cl-CO^2C^2H^5 \\ \quad = NaCl + \begin{array}{l} CH^2-CO^2C^2H^5 \\ | \\ C \begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix} \\ | \\ CH^2-CO^2C^2H^5 \end{array}. \end{array}\right.$$

Pour prouver que les choses se passent réellement ainsi, nous avons traité 10^{gr} d'éther cyanosuccinique pur par $1^{gr},15$ de sodium dissous dans 30^{gr} d'alcool absolu, et nous avons chauffé ce mélange avec 7^{gr} d'éther monochloracétique jusqu'à ce que le liquide fût neutre au tournesol. Le produit de la réaction, soumis au même traitement que ci-dessus, nous a donné un liquide qui distille vers 200°-215° sous une pression de 10^{mm} à 15^{mm}, en fournissant une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse dans le récipient.

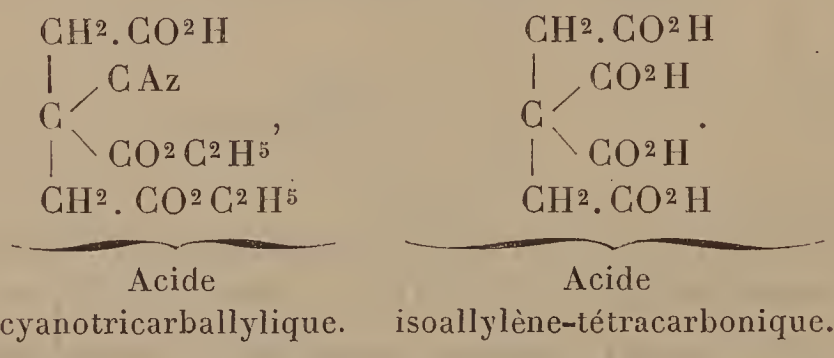
Ce produit, purifié par cristallisation dans l'alcool, a le même aspect, le même point de fusion (40°-41°) et la même composition que l'éther composé décrit plus haut, comme le démontre l'analyse suivante :

I.	Matière	0,2567
	CO^2 trouvé	0,5135
	H^2O »	0,1611
II.	Matière	0,2427
	AzH^3 trouvée	0,01445

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{19}AzO^6$.
C pour 100	54,56	54,74
H	6,97	6,67
Az	4,90	4,91

Cette synthèse met hors de doute la nature et la constitution de cet éther, qui est bien celui d'un acide cyanotricarballylique. Cet acide peut lui-même être considéré comme le mononitrile de l'acide isoallylène-tétracarbonique.



L'éther de ce dernier acide a été obtenu par M. Bischoff [1], en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'éther monochloracétique.

---

[1] *Liebig's Annalen*, t. CCXIV, p. 61.

RECHERCHES SUR LES SÉLÉNITES;

PAR M. BOUTZOUREANO.

INTRODUCTION.

Dans la lettre que Berzelius adressait à Berthollet le 9 février 1818, il lui annonçait la découverte de deux nouveaux corps : le lithium et le sélénium. A la suite des premières recherches qu'il fit pour déterminer la nature de ce dernier corps, il le confondit avec le tellure ; mais, examinant de plus près ses propriétés, il trouva que c'était un corps nouveau. Voici d'ailleurs comme il s'exprime :

« Le sélénium se dissout dans l'acide nitrique à l'aide de la chaleur; la solution évaporée dans une cornue donne un sel qui se cristallise et se sublime aisément en forme d'aiguilles cristallines, qui souvent ont la longueur d'un pouce. Le sublimé est très soluble tant dans l'eau que dans l'alcool. Il a un goût purement acide, rougit fortement le tournesol et donne avec les alcalis des sels particuliers. Il est donc un acide à base de sélénium. Les séléniates alcalins cristallisent difficilement et attirent l'humidité de l'air; le séléniate d'ammoniaque exposé à la chaleur se décompose; il se dégage un peu d'ammoniaque et de l'acide sélénique se sublime après » (1).

Berzelius croyait donc avoir obtenu ainsi l'acide sélénique. Ce n'est que plus tard, en 1825, que Mitscherlich et Nitzsch, son préparateur, découvrirent un nouvel

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. VII, p. 201; t. IX, p. 166 et 177.

acide qu'ils obtenaient par l'action de l'azotate de potassium sur le séléniure de plomb au rouge, et qu'ils appelèrent *acide sélénique,* parce qu'il contenait plus d'oxygène que l'acide découvert par Berzelius. En conséquence, ils proposèrent d'appeler ce dernier *acide sélénieux* (1). Ainsi tous les sels étudiés par Berzelius, avant 1827, sous le nom de *séléniates,* étaient en réalité des sélénites (2).

Berzelius a décrit dans son Traité de Chimie plus de 50 sélénites. Après lui, Muspratt (3), Wöhler (4), Sacc (5) ont encore obtenu un certain nombre de sélénites; ce n'est qu'en 1875 que cette étude a été reprise plus en détail par Nilson (6), qui obtint plus de 100 composés nouveaux.

Les méthodes employées jusqu'à présent pour la préparation des sélénites sont :

1° La dissolution d'un métal, d'un carbonate ou d'un oxyde métallique dans une solution d'acide sélénieux;

2° La précipitation d'une solution métallique par un sélénite alcalin;

3° La digestion des produits amorphes ou cristallisés obtenus par une des méthodes précédentes, avec une solution plus ou moins concentrée d'acide sélénieux à 60° sur un bain-marie.

Je vais donner rapidement la description des sélénites appartenant aux métaux bivalents et quadrivalents, connus au moment où j'ai commencé ce travail. Cette description est en grande partie le résumé du travail de Nilson, qui est le plus récent et le plus complet.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVI, p. 100.
(2) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, t. II, p. 197; 1846.
(3) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. IV, p. 259.
(4) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXIII, p. 279.
(5) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXI, p. 119.
(6) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 260 et suivantes.

SÉLÉNITES DES MÉTAUX DIVALENTS.

Sélénites de magnésium.

Sel neutre, $SeO^3Mg + 6H^2O$. — Précipité volumineux formé de tables minces ou prismes.

Disélénite, $SeO^3Mg + SeO^3H^2 + 3H^2O$. — Pyramides hexagonales obtenues en évaporant à la température ordinaire une solution contenant une molécule de MgO et deux de SeO^2. Soluble et inaltérable à l'air.

Trisélénite, $SeO^3Mg + 2SeO^3H^2 + 3H^2O$. — Petits prismes brillants qui se déposent d'une solution très concentrée contenant une molécule de MgO et trois de SeO^2.

Sélénites de zinc.

Sel neutre, $SeO^3Zn + H^2O$. — Poudre blanche cristalline inaltérable à l'air et à 100°. Chauffée avec une solution d'acide sélénieux, elle donne le sélénite anhydre $ZnSeO^3$ sous la forme de tables jaunes; les eaux mères donnent le tétrasélénite. On a obtenu encore un autre sel neutre $SeO^3Zn + 2H^2O$, sous forme de prismes microscopiques.

Tétrasélénite, $SeO^3Zn + 3SeO^3H^2$. — Obtenu par Wöhler en dissolvant le zinc métallique dans une solution concentrée d'acide sélénieux. Ce sont des gros cristaux orangés semblables au chromate de potassium, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau; à 40° ils se détruisent en devenant blancs et opaques.

Sélénites de cadmium.

Sel neutre, SeO^3Cd. — Aiguilles microscopiques insolubles obtenues par l'hydrate de cadmium et l'acide sélénieux. En traitant une solution de chlorure de cadmium

par le sélénite de sodium, il se dépose une poudre blanche amorphe, ayant pour formule $2SeO^3Cd + 3H^2O$.

$\frac{4}{3}$ *Sélénite,* $3SeO^3Cd + SeO^3H^2$. — Cristaux radiés préparés par dissolution du sel précédent dans un excès de SeO^2.

Sesquisélénite, $3SeO^3Cd + SeO^3H^2 + H^2O$. — Digestion d'une molécule du sel précédent avec deux molécules de SeO^2 et évaporation à siccité : repris par l'eau, le sel reste sous forme de petits cristaux.

Disélénite, $SeO^3Cd + SeO^2$. — Obtenu par digestion de 100 parties de sel neutre avec 139,35 parties de SeO^2; évaporation à 60° et traitement du résidu par l'eau. Prismes allongés microscopiques.

Sélénites de cuivre.

Sel neutre, $SeO^3Cu + 2H^2O$. — Poudre bleue composée de prismes microscopiques, complètement insoluble dans l'eau froide. Se précipite quand on traite une solution de sulfate de cuivre par le bisélénite d'ammonium.

Disélénite, $SeO^3Cu + SeO^3H^2 + H^2O$. — Poudre cristalline bleu-grisâtre préparée en dissolvant l'hydrate de cuivre dans l'acide sélénieux. Le disélénite $CuSeO^3 + SeO^3H^2$ a été obtenu par digestion à 60° du sel neutre avec une solution d'acide sélénieux. Prismes microscopiques d'un vert bleuâtre.

MM. Friedel et Sarasin [1] ont reproduit artificiellement la chalcoménite $CuOSeO^2 + 2H^2O$, sélénite de cuivre naturel découvert par M. Des Cloizeaux, en chauffant avec de l'eau à 200° le précipité obtenu en traitant le sulfate de cuivre par le sélénite de potassium. On obtient le même produit en introduisant dans un flacon conte-

---

[1] *Bull. Soc. Minér.*, p. 176 et 225; 1881.

nant une solution de sulfate de cuivre un tube fêlé contenant du sélénite de potassium.

Sélénites de cobalt.

Sel neutre, $SeO^3Co + 2H^2O$. — Poudre cristalline d'un beau rouge violacé, insoluble dans l'eau.

Disélénite, $SeO^3Co + SeO^2$. — Évaporant à 60° une solution du sel précédent dans une solution concentrée de SeO^2. Cristaux microscopiques d'une belle couleur rouge violacée.

Trisélénite, $SeO^3Co + 2SeO^2 + H^2O$. — Cristaux microscopiques obtenus en évaporant à 60° une solution contenant une molécule de CoO et quatre de SeO^2.

Sélénites de nickel.

Sel neutre, $SeO^3Ni + 2H^2O$. — Globules verdâtres obtenus par l'action de SeO^2 sur le carbonate de nickel.

Disélénite, $SeO^3Ni + SeO^3H^2 + 2H^2O$. — Prismes microscopiques probablement quadratiques, d'une belle couleur d'émeraude.

Tétrasélénite, $SeO^3Ni + 3SeO^2 + H^2O$. — Tables obliques peu solubles dans l'eau froide.

Sélénites de protoxyde de manganèse.

Sel neutre, $SeO^3Mn + 2H^2O$. — Précipité amorphe qui cristallise à chaud; prismes microscopiques d'un rouge jaunâtre pâle. Le sel, $SeO^3Mn + H^2O$, s'obtient par double décomposition.

Disélénite, $SeO^3Mn + SeO^2$. — Poudre cristalline rouge préparée par le sel neutre et l'acide sélénieux.

SÉLÉNITES DES MÉTAUX QUADRIVALENTS

Sélénites de sesquioxyde de manganèse (1).

Sel basique, $Mn^2O^3, 2SeO^2$. — Préparé en chauffant en tubes scellés à 140° le sélénite acide $Mn^2O^3, 4SeO^2$ avec de l'eau. Petits prismes verts.

Sel neutre, $Mn^2O^3, 3SeO^2 + 5H^2O$. — Cristaux rouges obtenus en laissant digérer le sélénite basique avec une solution d'acide sélénieux.

Sel acide, $Mn^2O^3, 4SeO^2$. — Préparé en chauffant en tubes scellés à 140° une molécule de bioxyde de manganèse hydraté avec six d'anhydride sélénieux dissous dans 500gr d'eau. C'est un corps dense, rouge, insoluble dans l'eau et les acides étendus à froid.

Sélénites de sesquioxyde de fer.

$\frac{8}{9}$ *Sélénite*, $8SeO^2, 3Fe^2O^3 + 28H^2O$. — Précipité jaune qui se forme par double décomposition.

Sel neutre, $3SeO^3Fe^2 + 7H^2O$. — Obtenu avec une partie du sel $\frac{8}{9}$ et 5,93 parties d'acide sélénieux.

$\frac{4}{3}$ *Sélénite*, $3SeO^3Fe^2 + SeO^3H^2 + 7H^2O$. — Préparé par digestion de 100 parties du sel $\frac{8}{9}$ et 59,3 parties de SeO^2. Résidu blanc verdâtre insoluble. Un autre sel, $3SeO^3Fe^2 + SeO^3H^2 + 9H^2O$, a été obtenu avec 100 parties du sel $\frac{8}{9}$ et 166 parties de SeO^2.

Sélénites de sesquioxyde d'aluminium.

$\frac{3}{4}$ *Sélénite*, $3(3SeO^3Al^2) + Al^2(OH)^6 + 33H^2O$. — Précipité volumineux formé par double décomposition.

Sel neutre, $3SeO^3Al^2 + 7H^2O$. — Obtenu avec le sel précédent et 16,2 parties de SeO^2. Sel cristallin peu soluble.

---

(1) LAUGIER, *Bull. Soc. Chim.*, t. XLVII, p. 915.

Sesquisélénite, $2(SeO^3Al^2) + 3SeO^3H^2 + 9H^2O$. — Laissant digérer 100 parties du sel $\frac{3}{4}$ avec 81,02 parties de SeO^2, il se forme une masse gommeuse qui, par addition d'eau, laisse un sel cristallin.

Disélénite, $3SeO^3Al^2 + 3SeO^3H^2 + 2H^2O$. — Mélange de 100 parties du sel $\frac{3}{4}$ et 210,67 parties de SeO^2. Ressemble au précédent.

Sélénites d'uranium.

Sel neutre, $SeO^3U^2O^2 + 2H^2O$. — Précipité amorphe jaune insoluble. Par digestion avec de l'acide sélénieux il donne les deux sels suivants :

$\frac{5}{3}$ *Sélénite* (α), $5SeO^2 + 3U^2O^2 + 9H^2O$. — Poudre cristalline qui perd $8H^2O$ à 100°.

$\frac{5}{3}$ *Sélénite* (β). — Poudre cristalline :

$$5SeO^2 + 3U^2O^2 + 7H^2O.$$

Perd $6H^2O$ à 100°.

Dans le cours des recherches qui font le sujet de ce travail, je me suis attaché à obtenir des corps bien cristallisés, ou à faire cristalliser les produits amorphes obtenus déjà, et à tirer de leur composition des formules de constitution rationnelles. J'ai pris comme point de départ l'expérience de MM. Friedel et Sarasin, qui ont reproduit la chalcoménite comme nous venons de le voir précédemment. J'ai donc employé des réactions en tubes scellés, en chauffant des produits amorphes ou cristallisés, tantôt avec de l'eau, tantôt avec des solutions plus ou moins concentrées d'acide sélénieux, ou en ajoutant de l'anhydride sélénieux à des solutions déjà obtenues et chauffant à des températures variant entre 150° et 270°. Dans quelques cas isolés j'ai obtenu des produits nouveaux très bien cristallisés en éva-

porant la solution d'un carbonate dans de l'acide sélénieux, ou en précipitant une solution métallique par l'acide sélénieux ou un sélénite alcalin. Enfin j'ai essayé l'action de l'ammoniaque sur un certain nombre de sélénites et j'ai obtenu ainsi une série de sélénites ammoniacaux très bien cristallisés.

En ce qui concerne les analyses, j'ai dû essayer les diverses méthodes employées jusqu'à présent pour le dosage des métaux, du sélénium et de l'eau et j'ai constaté:

1° Que, pour le dosage du sélénium, la meilleure méthode consistait dans la réduction de l'acide sélénieux en liqueur chlorhydrique par le bisulfite de sodium en excès. Cette méthode donne de très bons résultats quand on opère avec soin, en prenant les plus minutieuses précautions pour empêcher la volatilisation de l'acide sélénieux et pour le réduire complètement par le bisulfite. J'ai essayé de doser l'acide sélénieux à l'état de séléniate de baryum, ou de précipiter le sélénium à l'état de sulfure, mais j'ai pu constater que ces deux méthodes présentent de grandes difficultés et sont loin de donner de bons résultats.

D'ailleurs, Rose avait montré l'inexactitude de la première méthode, qui était due, soit à l'incomplète insolubilité du séléniate de baryum, soit à la formation d'un composé difficile à détruire, que forme le séléniate de baryum avec le sel qui sert à le précipiter. Je ferai remarquer à mon tour que la précipitation à l'état de sulfure, indiquée par Rose pour la séparation et le dosage du sélénium dans les sélénites de sesquioxydes, donne également de mauvais résultats, soit parce que le précipité n'a pas de composition fixe, ce qui nécessite une analyse spéciale du sulfure, soit parce qu'une partie du précipité se dépose sur le tube qui amène le gaz hydrogène sulfuré et sur les parois du vase, et y adhère tellement que pour le détacher il faut le dissoudre dans l'acide azotique chaud, évaporer

à siccité, reprendre par l'eau et précipiter de nouveau : or ces doubles opérations compliquent la méthode et introduisent de graves causes d'erreur.

2° Que l'on peut doser directement l'eau dans tous les sélénites, comme on le verra dans la suite ;

3° Que, pour la séparation et le dosage des métaux, il faut toujours employer plusieurs méthodes pour pouvoir contrôler les résultats obtenus.

L'exposé qui va suivre est partagé en trois parties :

I. Sélénites des métaux divalents à atome simple ;
II. Sélénites des métaux quadrivalents à atome double ;
III. Sélénites ammoniacaux.

CHAPITRE Ier.

SÉLÉNITES DES MÉTAUX DIVALENTS.

(Atome simple.)

Dans ce premier groupe nous avons mis les métaux connus sous le nom général de métaux de la *série magnésienne,* auxquels nous avons ajouté le nickel et le cobalt, malgré certains traits de liaison que ce dernier a avec les métaux de la série du fer.

Sélénites de magnésium.

Sélénite neutre, $MgOSeO^2 + 6H^2O$. — Si à une solution de chlorure ou de sulfate de magnésium on ajoute une solution d'acide sélénieux et ensuite une solution de carbonate de sodium jusqu'au moment où il commence à se produire un léger précipité, et si on abandonne le tout au repos, il se dépose après quelque temps des cristaux qui peuvent atteindre 1^{mm} de côté : ce sont des tétraèdres appartenant au système cubique. Au microscope on les voit

tantôt isolés, tantôt réunis en groupes formant des étoiles à plusieurs branches [1].

Ce sélénite est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus, surtout à chaud, ainsi que dans l'acide sélénieux. Chauffé avec de l'eau à l'ébullition, il subit un commencement de transformation, et si on le chauffe en tubes scellés à 150°, il perd de l'eau et se transforme en un autre sélénite neutre. Chauffé à 100° il perd cinq molécules d'eau; la sixième molécule ne s'en va qu'entre 150° et 200°. Calciné dans un creuset de platine, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu de magnésie pure.

Pour faire l'analyse de ce corps, il faut doser le sélénium, le magnésium et l'eau.

Dosage du sélénium. — Le dosage du sélénium est basé sur la propriété que possèdent l'acide sulfureux ou les sulfites alcalins, de réduire l'acide sélénieux avec dépôt de sélénium. En opérant à chaud et rendant la liqueur acide, surtout par addition d'acide chlorhydrique, la réduction est complète. Elle a lieu suivant l'équation

$$\begin{aligned} &SeO^3HM + 2HCl + 2NaHSO^3 \\ &\quad = MCl + NaCl + NaHSO^4 + SO^4H^2 + H^2O + Se. \end{aligned}$$

On opère de la manière suivante : dans un verre à analyse chauffé sur un bain-marie, j'introduis la substance et une solution étendue d'acide chlorhydrique; quand tout est bien dissous, j'ajoute par petites portions une solution concentrée de bisulfite de sodium : il se forme un précipité rouge de sélénium réduit, qui ne tarde pas à devenir noir et à se déposer; je couvre le vase avec un verre de montre et je laisse chauffer jusqu'à ce que le précipité de sélénium

---

[1] Quand on veut faire une préparation microscopique en se servant du baume de Canada, les cristaux ne sont plus visibles, à cause de l'égalité de leurs indices de réfraction. Il faut donc faire la préparation à sec.

soit entièrement déposé; on s'assure que tout le sélénium a été précipité en ajoutant à la liqueur une nouvelle quantité de bisulfite, ce qui ne doit plus donner de précipité rouge. On lave d'abord le précipité par décantation avec de l'eau chaude, en faisant passer l'eau sur un filtre taré; on fait ensuite tomber le sélénium sur le filtre et on le lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que les eaux filtrées ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Comme le sélénium pulvérulent a tendance à grimper sur le filtre, il est bon de ne jamais remplir celui-ci avec de l'eau, sans quoi il y aurait des pertes dues au sélénium déposé sur les bords de l'entonnoir. Le filtre bien égoutté est séché dans une étuve à eau, à une température qui ne doit pas atteindre 100°. Pour éviter les causes d'erreur, pendant les pesées, dues à l'absorption de l'humidité par le filtre, on a la précaution de se servir d'un pèse-filtre avec son support, dont on possède la tare exacte. Le poids du sélénium obtenu multiplié par 1,415 donne le poids correspondant d'anhydride sélénieux.

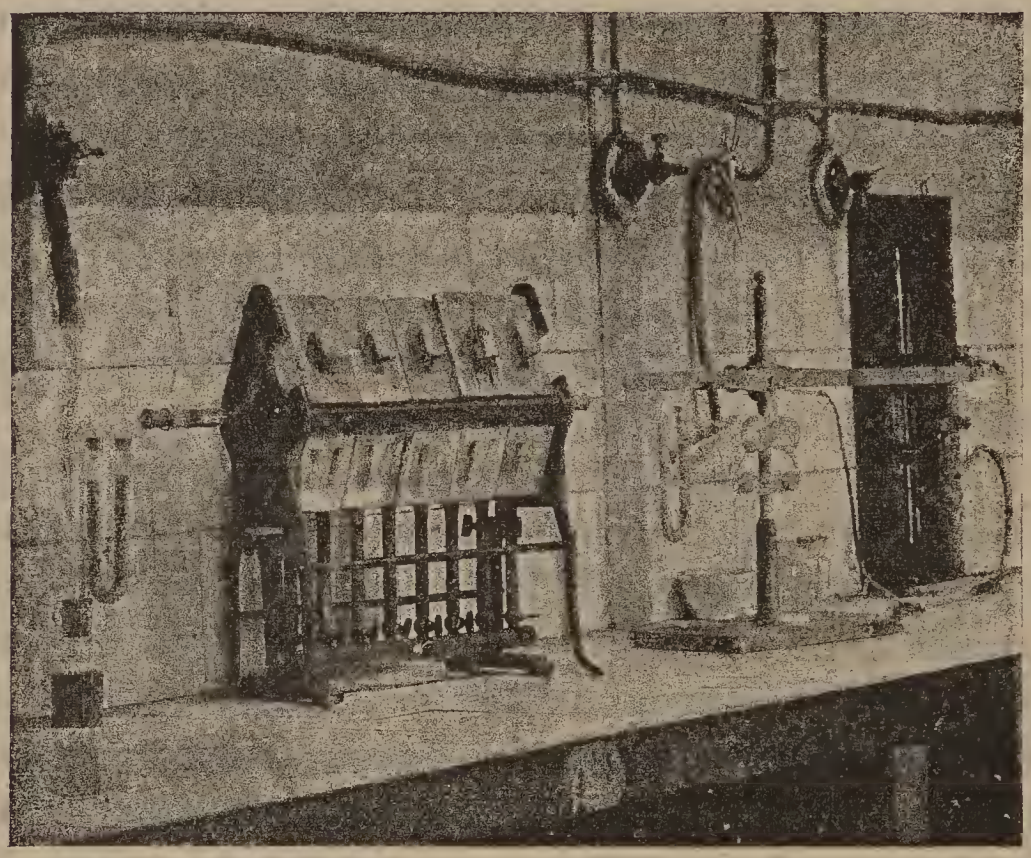
J'ai constaté que, pour avoir un bon dosage de sélénium, il faut laisser digérer pendant au moins vingt-quatre heures et laver le sélénium sur le filtre jusqu'à ce que, comme je l'ai déjà dit, les eaux de lavage ne contiennent plus trace de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique. En conduisant ainsi les opérations, on trouve toujours un nombre un peu faible, à cause de l'incomplète réduction de l'acide sélénieux; mais la différence est négligeable. Quand on trouve des résultats trop forts, on peut être certain que le filtre retient encore des sels, ce qu'on peut constater en lavant le filtre et, après dessiccation, en le pesant de nouveau, ou en évaporant les eaux de lavage qui doivent laisser un résidu fixe.

Dosage du magnésium. — La méthode la plus simple et la plus exacte, en même temps, pour doser le magnésium dans les sélénites consiste à calciner le produit au contact

de l'air dans un creuset de platine. Au commencement on chauffe lentement et on couvre le creuset avec son couvercle; à la fin, on chauffe au rouge en enlevant le couvercle. Si on chauffait brusquement on aurait des pertes dues à une partie du produit entraîné par les portions volatiles. On s'arrête quand deux pesées successives sont concordantes.

Dosage de l'eau. — Nous avons vu que le produit perd cinq molécules d'eau à 100°, et que la sixième molécule ne

Fig. 1.



s'en va que beaucoup plus haut. Pour doser l'eau en totalité, je me suis servi d'un appareil analogue à celui qu'on emploie dans les analyses des corps organiques contenant du soufre ou du sélénium. On retient l'anhydride sélénieux par le chromate de plomb fondu. L'appareil se compose d'un tube en verre vert ouvert à ses deux bouts, étranglé vers l'extrémité de droite, pour empêcher le chromate de boucher les appareils destinés à recueillir l'eau. Ce

tube, qu'on peut chauffer sur une grille à analyse organique, communique par l'extrémité de gauche avec un flacon laveur à acide sulfurique et puis avec un tube en U à ponce sulfurique, destinés à dessécher l'air. Du côté de l'extrémité étranglée il communique avec un tube en U à ponce sulfurique destiné à retenir l'eau, et avec un tube de Liebig à acide sulfurique, qui empêche l'humidité de l'air de pénétrer jusqu'à la ponce ; une trompe à vide ou un aspirateur sert à faire passer dans l'appareil un courant d'air régulier.

Le tube étant rempli de chromate de plomb en petits morceaux, on monte l'appareil, on chauffe et on fait passer un courant d'air afin d'entraîner l'humidité qui pouvait se trouver dans le tube ainsi que dans le chromate; quand l'eau condensée à l'extrémité du tube a été entraînée, on éteint le gaz et on laisse refroidir tout en faisant passer le courant d'air sec. Ensuite, après avoir retiré une partie de chromate (le quart environ), on introduit rapidement la substance pesée contenue dans un petit tube ouvert à un bout, on achève de remplir le tube avec le chromate retiré, on relie les diverses parties de l'appareil entre elles, et on fait passer le courant d'air. On chauffe le tube, d'abord vers l'extrémité étranglée, et, quand il est arrivé au rouge, on le chauffe à l'endroit où se trouve la substance ; l'eau et l'anhydride sélénieux se dégagent; ce dernier est retenu par le chromate de plomb, tandis que l'eau est entraînée par le courant d'air et recueillie dans le tube à ponce. Le courant d'air doit être très lent pour ne pas entraîner l'anhydride sélénieux, mais suffisamment prolongé pour qu'il ne reste pas d'eau dans le tube.

Les résultats obtenus ainsi sont, tantôt trop forts, tantôt trop faibles, mais avec des différences beaucoup moindres que si on dosait l'eau par différence, d'autant plus que, le dosage du sélénium étant toujours en moins, on obtiendrait pour l'eau un résultat trop fort.

Voici les chiffres qu'on a trouvés à l'analyse :

			Calculé.
MgO.....	15,14	15,35	15,41
SeO^2.....	42,87	»	42,96
H^2O (par diff.).	41,99 (Dir.)	41,4	41,63

La formule brute correspondant à ces nombres est

$$MgO\,SeO^2 + 6H^2O.$$

Mais nous avons vu que ce produit perd de l'eau à 100°; l'expérience donne 34,61 pour 100, qui correspond à 5 molécules d'eau. Si nous considérons ces 5 molécules comme de l'eau de cristallisation et la molécule qui reste comme de l'eau de constitution, nous pouvons écrire la formule développée

$$Mg'' \begin{cases} O\,SeO^2H \\ OH \end{cases} + 5H^2O.$$

Sélénite neutre, $MgO\,SeO^2 + 2H^2O$. — On obtient ce corps en chauffant le sel neutre à six molécules d'eau avec de l'eau en tubes scellés à 150°. Il se présente sous la forme de cristaux bien définis qui sont des prismes clinorhombiques sans modifications; ils agissent fortement sur la lumière polarisée et présentent un angle d'extinction de 35° 45′ par rapport à l'arête *h*.

Ce sélénite est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides comme le sel précédent: chauffé à 100°, il perd 9,54 pour 100, qui correspondent à une molécule d'eau; par calcination il laisse un résidu de magnésie.

L'analyse de ce corps a été faite comme pour le précédent. On a trouvé les nombres suivants :

			Calculé.
MgO.....	21,3	21,357	21,33
SeO^2.....	59,32	»	59,47
H^2O.....	19,4	19,26	19,20

A ces résultats correspond la formule

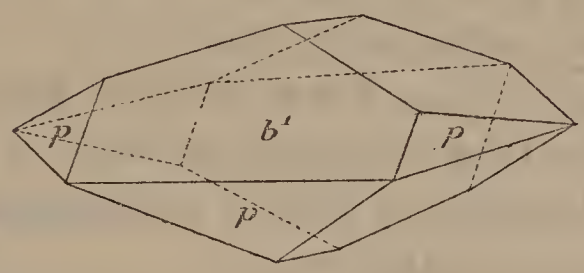
$$MgO\,SeO^2 + 2H^2O$$

ou, en tenant compte de l'eau de cristallisation et développant, on peut écrire

$$Mg'' \begin{cases} O\,SeO^2H \\ OH \end{cases} + H^2O.$$

Bisélénite, $MgO\,2SeO^2$. — Nous avons vu que le sélénite neutre est soluble dans l'acide sélénieux; si l'on fait

Fig. 2.



une pareille solution et qu'on la chauffe à 200° en tubes scellés, on obtient un corps sous forme de très beaux cristaux rhomboédriques présentant les faces p et b^1. Ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Chauffé dans un tube bouché par un bout, il ne dégage pas d'eau : le produit est donc anhydre.

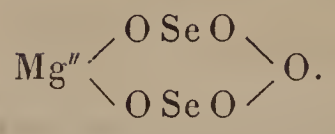
L'analyse de ce corps est très facile : il suffit de calciner la substance pour déterminer la magnésie et déterminer le sélénium par différence. On a trouvé ainsi :

			Calculé.
MgO.....	14,92		15,2
SeO^2 (par diff.)..	85,08 (Dir.)	84,763	84,8

d'où l'on déduit la formule

$$MgO, 2SeO^2$$

ou, en développant,



Sélénites de zinc.

Sélénite neutre, $ZnOSeO^2$. — Ce corps se forme quand on chauffe en tubes scellés à 200° les eaux mères de la préparation du bisélénite. Il se présente sous forme de cristaux prismatiques, mais qui ne sont pas terminés; ils agissent sur la lumière polarisée : l'extinction ayant lieu suivant les arêtes des prismes, nous admettrons que les cristaux sont orthorhombiques.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides : chauffé dans un tube fermé par un bout, il ne donne pas d'eau. Par calcination à l'air il se décompose complètement et laisse un résidu d'oxyde.

Pour analyser ce produit, on a précipité la solution chlorhydrique de la substance par le bisulfite de sodium, et le sélénium a été traité comme d'ordinaire. Pour le dosage du zinc on a pris les eaux de filtration provenant du dosage du sélénium; on a fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et, après concentration convenable, on a précipité le zinc à l'état de carbonate ou de sulfure qu'on a transformé en oxyde par calcination au contact de l'air. On a dosé le zinc à l'état d'oxyde en calcinant la substance, qui, comme nous avons vu, se décompose complètement avec résidu d'oxyde.

L'analyse nous a donné :

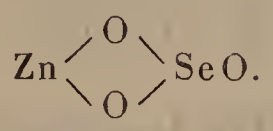
			Calculé.
ZnO	41,89	42,26	42,13
SeO^2.....	57,77	»	57,87

Le produit analysé est donc un sélénite neutre et anhydre

dont la formule peut s'écrire

$$ZnOSeO^2$$

ou



Bisélénite, $ZnO, 2SeO^2 + 3H^2O$. — La préparation de ce corps, dont l'existence a été contestée, présente des difficultés qui dépendent de la température à laquelle on opère; j'ai toujours réussi à préparer ce produit à une température de 20°-30°, en opérant ainsi : on fait une solution de 20^{gr} d'anhydride sélénieux dans 30^{gr} d'eau, et on ajoute par petites portions $5\text{-}6^{gr}$ de carbonate de zinc en poudre fine; s'il se forme un dépôt, on décante la liqueur sirupeuse et on l'abandonne dans un endroit couvert. On trouve, après quelque temps, de beaux cristaux brillants, incolores et transparents qui peuvent atteindre jusqu'à 5^{mm} de longueur; ils appartiennent au système clinorhombique et présentent les faces p, m, e, ainsi que des petites facettes sur les arêtes d et h, ainsi que sur les angles a. On a mesuré au goniomètre les angles

$$\frac{m}{m} = 94^\circ\ 4',$$

$$\frac{p}{m} = 108^\circ 24',$$

$$\frac{p}{e} = 137^\circ 30',$$

$$\frac{e}{m} = 136^\circ 44',$$

$$\frac{e}{m} = 105^\circ\ 6',$$

$$\frac{e}{e} = 95^\circ 10',$$

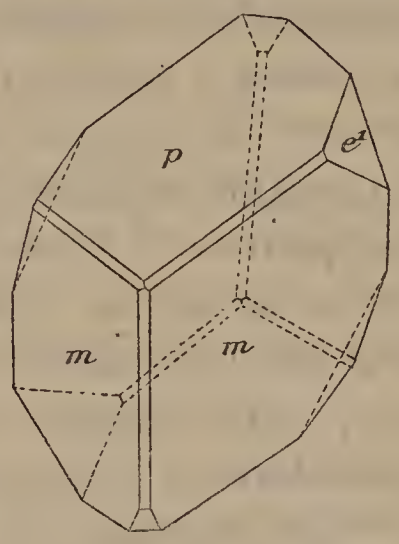
A l'aide de ces angles on a calculé les dimensions de la forme primitive et l'on a trouvé (pour $b = 1000$) :

$$h = 656,97, \qquad D_h = 1434,26, \qquad D_i = 1411,28.$$

$$\frac{p}{h'} = 115°9'30''.$$

Ce sélénite est soluble dans l'eau à froid; à chaud il se transforme en un produit pulvérulent blanc, qui est un

Fig. 3.



sélénite neutre. A 100° il perd 10 pour 100 d'eau, ce qui correspond à deux molécules ; par calcination il laisse un résidu d'oxyde.

L'analyse de ce corps a été faite comme pour le corps précédent. Pour l'eau, on a déterminé d'abord la perte à 100°, qui nous donne l'eau de cristallisation, et ensuite on a dosé l'eau en totalité dans le tube à chromate de plomb.

Voici les résultats trouvés à l'analyse :

			Calculé.
ZnO	22,71	22,8	22,66
SeO^2	62,01	62,141	62,28
H^2O	15,28	15,05	15,06

La formule brute correspondant à ces chiffres est

$$ZnO, 2SeO^2 + 3H^2O,$$

ou, mettant en évidence l'eau de cristallisation,

$$Zn'' \begin{cases} O\,Se\,O^2\,H \\ O\,Se\,O^2\,H \end{cases} + 2\,H^2\,O.$$

Sélénites de cadmium.

Sélénite neutre, $CdOSeO^2$. — Ce corps s'obtient en chauffant avec de l'eau le sélénite acide en tubes scellés à 200°. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre qui, regardée au microscope, est formée de beaux cristaux orthorhombiques agissant sur la lumière polarisée.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus; il ne donne pas d'eau dans le tube bouché; calciné, il se décompose complètement et laisse un résidu d'oxyde brun.

Le sélénium a été dosé comme d'ordinaire. L'oxyde de cadmium a été dosé en calcinant un poids connu de la substance dans un creuset de platine : on chauffe d'abord lentement et à la fin on pousse la température jusqu'au rouge : l'anhydride se volatilise et il reste l'oxyde qu'on pèse.

On a trouvé pour ce corps :

			Calculé.
CdO	53,60	53,56	53,44
SeO^2	46,02	46,23	46,56

d'où l'on déduit la formule

$$CdOSeO^2$$

ou

$$Cd'' \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} SeO.$$

Sélénite acide, $2CdO, 3SeO^2 + H^2O$. — Quand on veut dissoudre du carbonate de cadmium dans de l'acide sélénieux à froid, on voit qu'il n'y a pas d'action ; mais si

on chauffe, le carbonate se dissout avec effervescence et il se dépose une poudre jaunâtre cristallisée, qui apparaît au microscope sous la forme de petits cristaux clinorhombiques agissant sur la lumière polarisée : l'angle d'extinction par rapport à h' est de 33° 15′.

Insoluble dans l'eau, il se transforme en sélénite neutre quand on le chauffe avec de l'eau en tubes scellés à 200°. Soluble dans les acides. A 100° il ne perd pas d'eau ; chauffé dans un tube bouché, il donne de l'eau ; calciné, il laisse l'oxyde brun comme résidu.

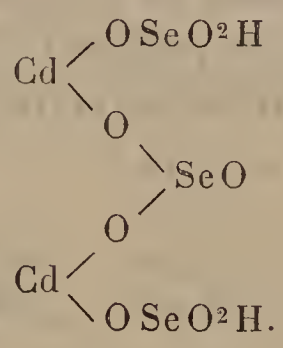
L'analyse, faite comme pour le corps précédent, donne :

			Calculé.
CdO	42,96	42,35	42,07
SeO^2	54,40	54,57	54,90
H^2O	2,99	»	2,96

chiffres qui conduisent à la formule

$$2CdO, 3SeO^2 + H^2O$$

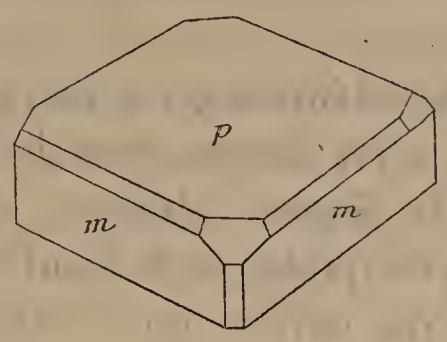
ou



Bisélénite, $CdO, 2SeO^2$. — Ce corps se prépare en chauffant le sel précédent avec 3 fois son poids d'anhydride sélénieux et autant d'eau dans des tubes scellés à 230°. Il se présente sous forme de gros cristaux jaunes appartenant au système orthorhombique et présentant les faces p et m avec des modifications sur les arêtes ainsi que sur les angles solides. L'angle obtus des faces m, mesuré au microscope, a été trouvé : 102° 26′. L'extinction a lieu suivant une direction parallèle à h.

Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides ; ne donne pas d'eau quand on le chauffe dans le tube bouché par

Fig. 4.



un bout ; se décompose par la calcination avec résidu d'oxyde brun.

L'analyse donne les résultats suivants :

			Calculé.
CdO	36,61	36,04	36,4
SeO^2	62,9	63,96	63,6

qui correspondent à la formule

$$CdO, 2SeO^2$$

ou

$$Cd \begin{cases} OSeO \\ OSeO \end{cases} O.$$

Sélénites de cuivre.

Sélénite basique, $2CuOSeO^2$. — Pour obtenir ce produit on précipite une solution de sulfate de cuivre par du sélénite d'ammonium contenant un excès d'ammoniaque : il se forme un précipité vert amorphe qui, chauffé avec de l'eau en tubes scellés à 220°, se transforme en une poudre cristallisée d'un vert-olive foncé. Au microscope, on voit des groupements de cristaux clinorhombiques, qui agissent sur la lumière polarisée, mais faiblement, à cause de leur couleur sombre. L'angle d'extinction par rapport à *h* est de 44° 40′.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides : chauffé dans un tube fermé par un bout, il ne donne pas d'eau. Calciné, il perd de l'anhydride sélénieux et laisse un résidu composé de protoxyde mélangé de sous-oxyde.

Pour le dosage du sélénium on a suivi la marche ordinaire : le produit a été dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu et la liqueur obtenue, chauffée sur un bain-marie, a été précipitée par le bisulfite.

Pour le dosage du cuivre, on a suivi plusieurs méthodes :

1° Le produit a été calciné au contact de l'air, repris par l'acide azotique, et la liqueur ainsi obtenue évaporée à siccité, puis le résidu recalciné dans une atmosphère très oxydante. On obtient par cette méthode un résultat plus faible, soit à cause de la réduction partielle de l'oxyde par les gaz de la flamme, soit à cause des pertes par projection, ce qui arrive toujours quand on calcine l'azotate de cuivre.

2° La méthode ordinaire de précipitation par la potasse nous a donné encore des résultats faibles.

3° Les résultats les plus exacts ont été obtenus en dosant le cuivre à l'état métallique par la pile. J'ai dissous d'abord la substance dans de l'acide chlorhydrique étendu et puis j'ai précipité l'oxyde de cuivre par la potasse à chaud ; après filtration et lavage aussi complet que possible, pour enlever toute trace d'acide sélénieux, j'ai redissous l'oxyde dans de l'acide sulfurique étendu et la solution, convenablement concentrée et ajoutée d'une goutte d'acide azotique, a été soumise à l'action du courant. J'ai opéré encore d'une autre manière : la substance a été calcinée dans un creuset et le résidu d'oxydes dissous dans de l'acide sulfurique étendu : la liqueur concentrée et faiblement acidulée par l'acide azotique a été soumise à l'électrolyse.

L'appareil se composait d'un grand creuset en platine contenant la solution à électrolyser, mis en communication avec le pôle plomb d'une pile composée de 6 éléments plomb-zinc à sulfate de cuivre et eau ; le cuivre se dépose sur une lame de platine contournée en forme de panier, soutenue par un gros fil de platine et mise en communication avec l'autre pôle de la pile. Les résultats obtenus par cette méthode sont d'une très grande exactitude. Ainsi on a trouvé : 58,7813 pour 100 au lieu de 58,78.

4° En réduisant par l'hydrogène le mélange d'oxydes qu'on obtient par calcination du produit. La substance pesée dans un creuset de Rose est calcinée d'abord à l'air pour chasser l'acide sélénieux ; ensuite on fait la réduction en chauffant dans un courant d'hydrogène bien purifié et desséché. Les résultats obtenus par cette méthode sont presque aussi bons que ceux trouvés par électrolyse. On a trouvé : 58,775 pour 100.

Voici les résultats trouvés à l'analyse :

					Calculé.
CuO	57,5	57,98	58,7813	58,775	58,78
SeO^2.....	41,01	»	»	»	41,22

La formule qui correspond à ces nombres est

$$2\,CuO, SeO^2$$

ou

$$SeO\begin{cases} O - Cu \\ O - Cu \end{cases}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} O.$$

Sélénite neutre, $3\,(CuOSeO^2) + H^2O$. — On obtient ce corps en chauffant le sélénite neutre à deux molécules d'eau en tubes scellés avec de l'eau à 150°. Il se présente sous la forme d'une poudre verte composée de cristaux clinorhombiques. Insoluble dans l'eau, soluble dans les

acides. Chauffé dans un tube fermé, il dégage de l'eau. Calciné, il laisse un résidu d'oxyde.

La séparation et le dosage du sélénium et du cuivre ont été faits comme pour le corps précédent. L'eau a été dosée directement dans le tube à chromate de plomb.

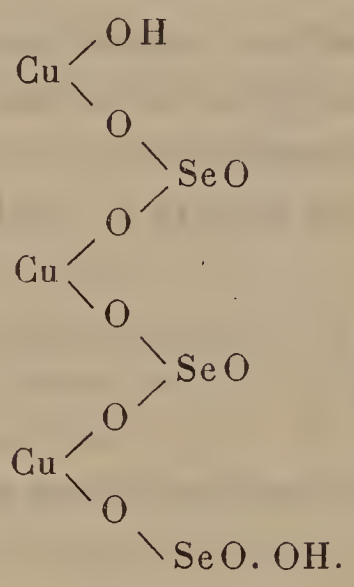
A l'analyse on a trouvé les chiffres suivants :

			Calculé.
CuO	40,04	40,27	40,35
SeO^2	56,46	56,5	56,60
H^2O	3,2	3,4	3,05

d'où on déduit la formule

$$3(CuOSeO^2) + H^2O$$

ou



Bisélénites de cuivre, $CuO, 2SeO^2 + H^2O$. — Ce corps, obtenu déjà par Nilson, prend naissance dans la préparation du bisélénite à quatre molécules d'eau. C'est une poudre d'un vert-pomme qui apparaît au microscope sous forme de cristaux prismatiques agissant sur la lumière polarisée. Le produit est insoluble dans l'eau, mais décomposable avec formation de sélénite neutre bleu; soluble dans les acides ; à 100° il ne change pas de poids ; chauffé en tube fermé il donne de l'eau.

L'analyse nous a donné :

		Calculé.
CuO	24,56	24,80
SeO^2	69,25	69,54
H^2O	6,19	5,61

résultats qui correspondent à la formule

$$CuO, 2SeO^2 + H^2O$$

ou

$$Cu \begin{cases} OSeO^2H \\ OSeO^2H. \end{cases}$$

$CuO, 2SeO^2 + 2H^2O$. — On obtient ce corps en chauffant le sel précédent avec une solution très concentrée d'acide sélénieux en tubes scellés à 230°. En observant le tube (avec les précautions nécessaires), on constate que vers 175° le tout est dissous, avec formation d'une liqueur possédant une belle couleur émeraude. Si le refroidissement est très lent, il se forme des cristaux isolés, d'une grande régularité, qui sont verts quand ils sont plus petits et deviennent bleuâtres quand ils sont plus gros; ils appartiennent au système clinorhombique. Quoique le produit soit formé à haute température, il contient de l'eau de cristallisation, car, chauffé à 100°, il perd 5,1 pour 100.

Il présente les propriétés que nous avons vues aux autres sélénites de cuivre.

A l'analyse on trouve :

			Calculé.
CuO	22,97	23,2	23,5
SeO^2	65,54	»	65,87
H^2O	9,25	10,10	10,63

d'où l'on déduit la formule

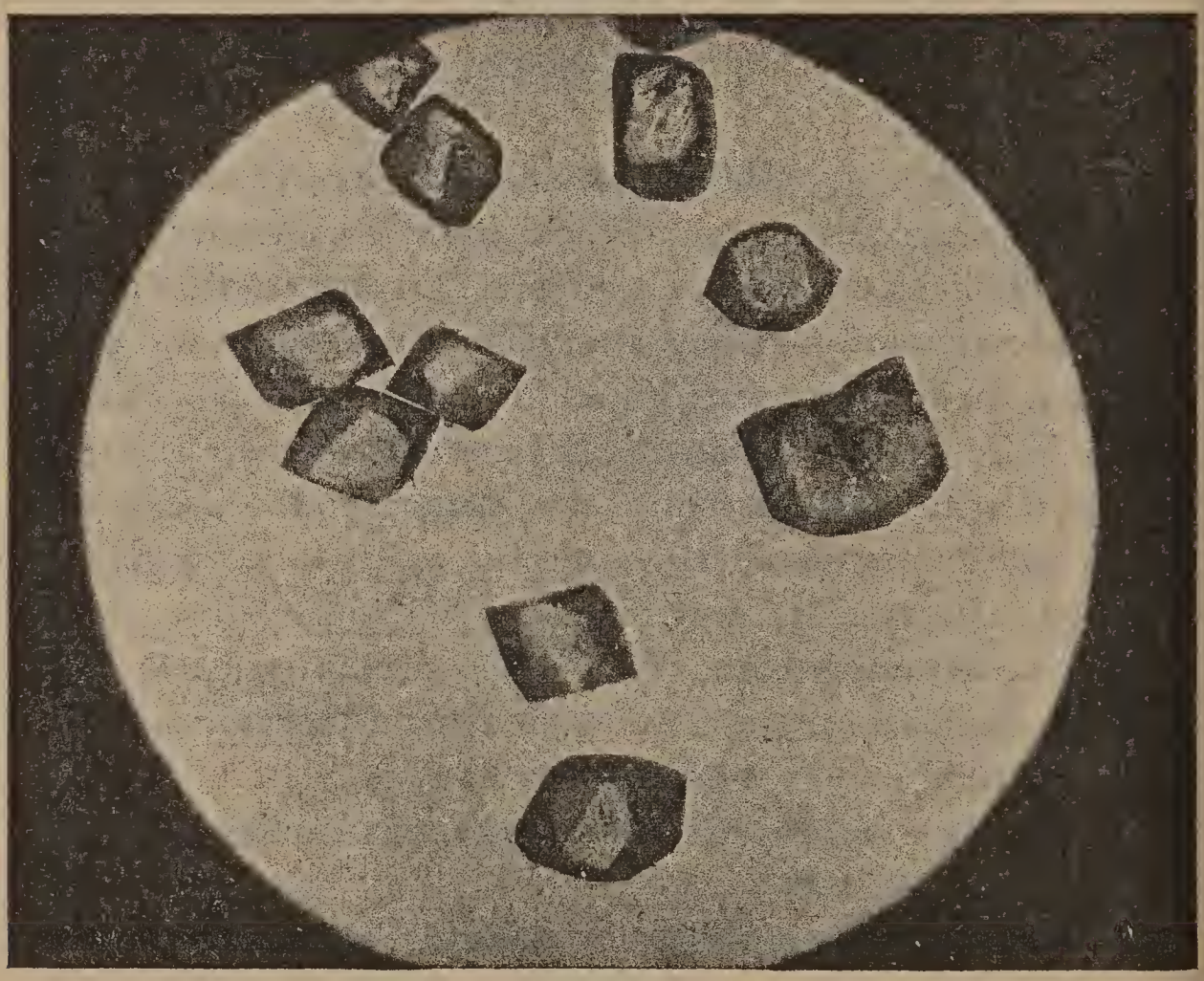
$$CuO, 2SeO^2 + 2H^2O.$$

ou

$$Cu \begin{cases} O\,Se\,O^2\,H \\ O\,Se\,O^2\,H \end{cases} + H^2O.$$

$CuO, 2\,SeO^2 + 4H^2O$. — Si on neutralise une solution d'acide sélénieux par du carbonate de cuivre, il se forme tout de suite un précipité bleu de sélénite neutre; mais, si l'on porte à l'ébullition une solution d'acide sélénieux, et

Fig. 5.



qu'on ajoute petit à petit du carbonate de cuivre, le précipité bleu devient vert et en même temps le liquide devient vert bleuâtre. Le liquide séparé du précipité par filtration est laissé évaporer au contact de l'air : il dépose après quelque temps des beaux cristaux verts clinorhombiques, présentant les faces *m* et *p* avec des modifications sur les

arêtes b et d et des petites facettes sur les arêtes h. On a mesuré les angles

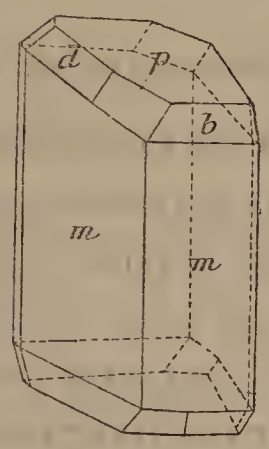
$$\frac{m}{m} = 109°55',$$

$$\frac{d}{m} = 167°30',$$

$$\frac{p}{d} = 128°14',$$

$$\frac{p}{m} = 114°46'.$$

Fig. 6.



Les calculs cristallographiques donnent pour les dimensions de la forme primitive

$$h = 681,4, \qquad D_h = 1516,08, \qquad D_i = 1293,34,$$

$$\frac{p}{h'} = 120°,54'45''.$$

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides; chauffé avec de l'eau à 100°, il se transforme en sel neutre; au contact de l'air, les cristaux perdent de l'eau et se couvrent d'une croûte opaque d'un vert pâle; chauffés à 100°, les cristaux perdent 14 pour 100 d'eau.

L'analyse, conduite comme pour les corps précédents, donne :

CuO	20,71	20,9	21,19
SeO^2.....	59,35	59,41	»
H^2O	20,02	19,3	19,35

La théorie demande :

CuO	21,228
SeO^2	59,547
H^2O	19,225

pour la formule

$$CuO, 2SeO^2 + 4H^2O$$

ou

$$Cu \begin{cases} OSeO^2H \\ OSeO^2H \end{cases} + 3H^2O.$$

Sélénites de protoxyde de manganèse.

Bisélénites, $2(MnO\,2SeO^2) + H^2O$. — On prépare ce produit en dissolvant le carbonate de manganèse dans une solution très concentrée d'acide sélénieux et chauffant la liqueur ainsi obtenue en tubes scellés à 200°. Il se dépose une poudre cristallisée composée de gros cristaux prismatiques dont le contour est irrégulier, mais qui semblent appartenir au système clinorhombique. Ils agissent sur la lumière polarisée.

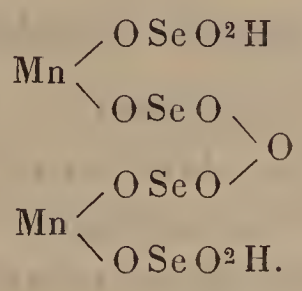
L'eau n'a pas d'action sur ce corps ; les acides étendus le dissolvent avec facilité. Chauffé à 100°, il ne change pas de poids ; dans le tube fermé il donne de l'eau. Calciné, il fond d'abord, perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu d'oxyde.

Pour analyser ce sélénite, on a dosé d'abord le sélénium comme d'ordinaire. Le manganèse a été pesé sous forme d'oxyde salin Mn^3O^4 obtenu, soit en calcinant le produit directement et le maintenant pendant longtemps au rouge vif, soit en précipitant le manganèse à l'état de carbonate et le calcinant après lavage complet. Le poids obtenu multiplié par 0,9303 nous donne la proportion de protoxyde de manganèse. L'eau a été dosée comme d'habitude dans le tube à chromate de plomb.

C'est un bisélénite de manganèse hydraté dont on peut représenter la constitution par la formule

$$2(MnO\,2SeO^2) + H^2O,$$

ou



On trouve à l'analyse :

			Calculé.
MnO.....	24,04	23,64	23,48
SeO^2.....	73,24	73,15	73,56
H^2O.....	2,72	2,78	2,96

$MnO, 2SeO^2 + 5H^2O$.— On obtient ce produit en opérant à basse température. On sature, à une température comprise entre 0° et 8°, une solution très concentrée d'acide sélénieux par du carbonate de manganèse : on obtient une liqueur d'un beau rouge grenat, qui, abandonnée à l'air ou évaporée dans le vide (toujours à basse température), laisse déposer des beaux cristaux d'un jaune d'ambre, qui se foncent un peu à l'air. Si on le maintient dans un flacon découvert à une température supérieure à 15°, il perd de l'eau, devient blanc et tombe en poussière. L'eau le décompose et surtout, à chaud, avec formation d'un produit blanc qui est un sélénite neutre. A 100°, il perd 19 pour 100 de son poids.

L'analyse de ce produit, faite comme pour le corps précédent, a donné :

			Calculé.
MnO.....	18,36	18,4	18,47
SeO^2.....	57,98	»	58,11
H^2O.....	23,12	»	23,42

chiffres qui correspondent à la formule brute

$$MnO, 2SeO^2 + 5H^2O,$$

ou

$$Mn\begin{cases} O\,SeO^2H \\ O\,SeO^2H \end{cases} + 4H^2O$$

Sélénites de cobalt.

Sélénite neutre, $3(CoOSeO^2) + H^2O$. — On obtient ce produit en chauffant dans des tubes scellés à 200° une solution faite à froid de carbonate de cobalt dans de l'acide sélénieux, étendue de son volume d'eau. Il se présente sous la forme d'une poudre violette composée de gros cristaux prismatiques appartenant au système clinorhombique.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides; à 100° il ne change pas de poids; chauffé dans un tube fermé par un bout, il dégage de l'eau; calciné au rouge, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse comme résidu un mélange d'oxydes.

Pour faire l'analyse, on a d'abord dosé le sélénium en précipitant la solution chlorhydrique de ce corps par le bisulfite. Le cobalt a été dosé de deux manières : on a précipité l'oxyde de cobalt par la potasse, comme d'ordinaire, dans les eaux de filtration, après la séparation du sélénium, ou on a calciné d'abord le produit au contact de l'air pour chasser l'acide sélénieux : l'oxyde obtenu dans l'un ou l'autre cas a été réduit par l'hydrogène dans l'appareil de Rose. Après avoir pesé une première fois le cobalt métallique obtenu on doit vérifier qu'il ne contient pas de sels solubles, en le traitant par l'eau chaude et le recalcinant dans le courant d'hydrogène. Le poids de cobalt ainsi obtenu multiplié par 1,273 donne l'oxyde de cobalt. Le dosage de l'eau se fait directement dans le tube à chromate de plomb.

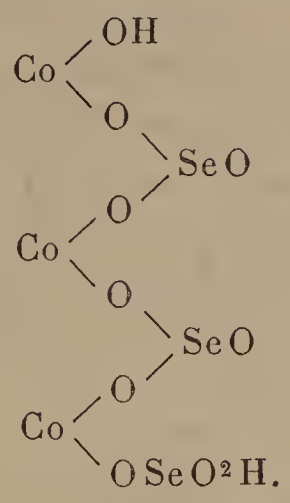
A l'analyse j'ai trouvé les nombres suivants :

			Calculé.
CoO.....	39,06	38,96	38,87
SeO^2	57,94	»	58,01
H^2O.....	3,26	3,18	3,12

A ces résultats correspond la formule

$$3(CoOSeO^2) + H^2O,$$

ou



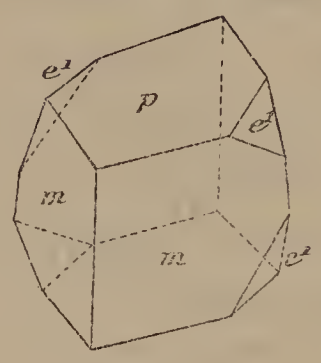
Bisélénite hydraté, $CoO, 2SeO^2 + 3H^2O$. — Ce corps s'obtient sous forme de très beaux cristaux d'un rouge

Fig. 7.

grenat, en évaporant à l'air une solution de carbonate de cobalt dans de l'acide sélénieux. Quand la cristallisation se

fait très lentement on obtient des cristaux isolés qui peuvent avoir jusqu'à 3^{mm} de côté; ils appartiennent au système clinorhombique et sont semblables aux cristaux de

Fig. 8.



bisélénite de zinc. On voit les faces p et m du prisme avec des facettes sur les angles e. On a mesuré au goniomètre les angles suivants :

$$\frac{p}{m} = 108°36',$$

$$\frac{m}{m} = 94°46',$$

$$\frac{e}{p} = 135°28',$$

$$\frac{e}{m} = 137°12',$$

$$\frac{e}{m} = 105°,$$

$$\frac{e}{e} = 91°4'.$$

Par le calcul cristallographique on a trouvé les dimensions de la forme primitive

$$h = 662,13, \qquad D_h = 1397,72, \qquad D_i = 1422,$$

$$\frac{p}{h} = 115°35'40''.$$

Ce corps est soluble dans l'eau en se décomposant en

partie avec formation d'une poudre violacée. Chauffé à 100°, il perd 10,15 pour 100 de son poids et devient rose pâle. Par la calcination, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu d'oxyde.

Le sélénium et le cobalt ont été séparés et dosés comme pour le corps précédent. Ensuite on a cherché l'eau de cristallisation en le chauffant à 100° et après on a dosé l'eau en totalité dans le tube à chromate de plomb.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

			Calculé.
CoO	21,60	21,3	21,24
SeO^2	62,97	»	63,40
H^2O	15,54	15,2	15,32

auxquels correspond la formule suivante

$$CoO, 2SeO^2 + 3H^2O,$$

ou

$$Co\begin{cases} OSeO^2H \\ OSeO^2H \end{cases} + 2H^2O.$$

Bisélénite anhydre, $CoO, 2SeO^2$. — On prépare ce corps en ajoutant un grand excès d'anhydride sélénieux à la solution du carbonate de cobalt dans l'acide sélénieux et chauffant le tout en tubes scellés à une température comprise entre 225° et 250°. Il se dépose une poudre cristalline composée de lamelles appartenant au système clinorhombique.

Ce sélénite est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus. Chauffé dans un tube fermé, il ne dégage pas d'eau.

L'analyse a été faite comme pour les corps précédents, et nous a donné les résultats suivants :

			Calculé.
CoO	24,96	25,19	24,92
SeO^2	75,07	»	75,08

La formule qui correspond à ces nombres est

$$CoO, 2SeO^2,$$

ou

$$Co\begin{cases} O - SeO \\ O - SeO \end{cases}O.$$

Sélénites de nickel.

Sélénite neutre, $2(NiOSeO^2) + H^2O$. — Si on dissout du carbonate de nickel dans une solution concentrée et froide d'acide sélénieux, tant qu'il y a effervescence, il se forme un liquide d'une belle couleur émeraude; ce liquide, étendu de son volume d'eau et chauffé en tubes scellés à 230°, donne un produit jaune cristallisé, composé de prismes orthorhombiques réunis en groupes radiés.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Chauffé à 100°, il ne change pas de poids; dans le tube fermé il donne de l'eau. Calciné, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu d'oxyde.

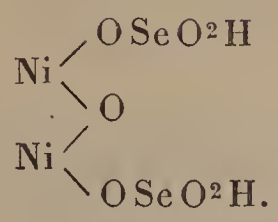
Pour analyser ce corps, on a précipité le sélénium comme d'ordinaire; pour doser le nickel, on s'est servi de la même méthode que pour le cobalt, c'est-à-dire qu'on a calciné d'abord le produit pour le transformer en oxyde et puis on a réduit l'oxyde dans un courant d'hydrogène. Le poids de nickel ainsi obtenu, multiplié par 1,271, donne la proportion d'oxyde. L'eau a été dosée directement dans le tube à chromate de plomb. On a ainsi trouvé :

		Calculé.
SeO^2	56,81	57,03
NiO	38,7	38,37
H^2O	4,49	4,60

Formule correspondante :

$$2(NiOSeO^2) + H^2O$$

ou



Sélénites de mercure.

J'ai essayé de préparer des produits bien cristallisés pour les sélénites de sous-oxyde ainsi que de protoxyde de mercure, en employant la méthode des tubes scellés, et j'ai observé qu'en chauffant le sélénite $3\,Hg^2O, 2\,SeO^2 + 5\,H^2O$ avec de l'eau ou des solutions d'acide sélénieux on obtient des produits très bien cristallisés, mais qui ne sont jamais homogènes. On constate l'existence de longues aiguilles, qui sont du sélénite de sous-oxyde, mélangées à de gros cristaux jaunes, qui sont du sélénite de protoxyde. Il est probable qu'à des températures supérieures à 150° le sélénite de sous-oxyde se transforme en partie en sélénite de protoxyde. D'ailleurs, en chauffant le sélénite de sous-oxyde avec de l'acide azotique à l'ébullition, il y a oxydation : il se dégage des vapeurs rutilantes et il se dépose un produit dense, en gros cristaux jaunes, qui sont un sélénite de protoxyde. J'indiquerai ici ce fait, qui permet d'obtenir des beaux cristaux de sélénite neutre de protoxyde, qu'en chauffant le sélénite obtenu par double décomposition avec de l'acide azotique, il y a dissolution du produit qui, par refroidissement, se dépose sous forme de beaux cristaux brillants, qui sont des lamelles présentant un contour hexagonal, mais appartenant sans doute à un des systèmes rhombiques.

J'ai cru pouvoir empêcher l'oxydation des sélénites de sous-oxyde, en les chauffant en présence d'un peu de mercure ou de sous-oxyde de mercure, mais j'ai constaté l'apparition d'un troisième produit mélangé avec les deux

observés déjà. Tous les essais que j'ai faits pour séparer ces produits sont restés infructueux.

CHAPITRE II.

SÉLÉNITES DES MÉTAUX QUADRIVALENTS.

(Atome double.)

Dans ce deuxième groupe, nous avons compris les métaux formant le *groupe du fer,* c'est-à-dire le manganèse, le fer, l'aluminium, le chrome et l'uranium. Ce dernier métal, quoique très différent des précédents, a été compris dans ce groupe comme donnant des composés à double atome.

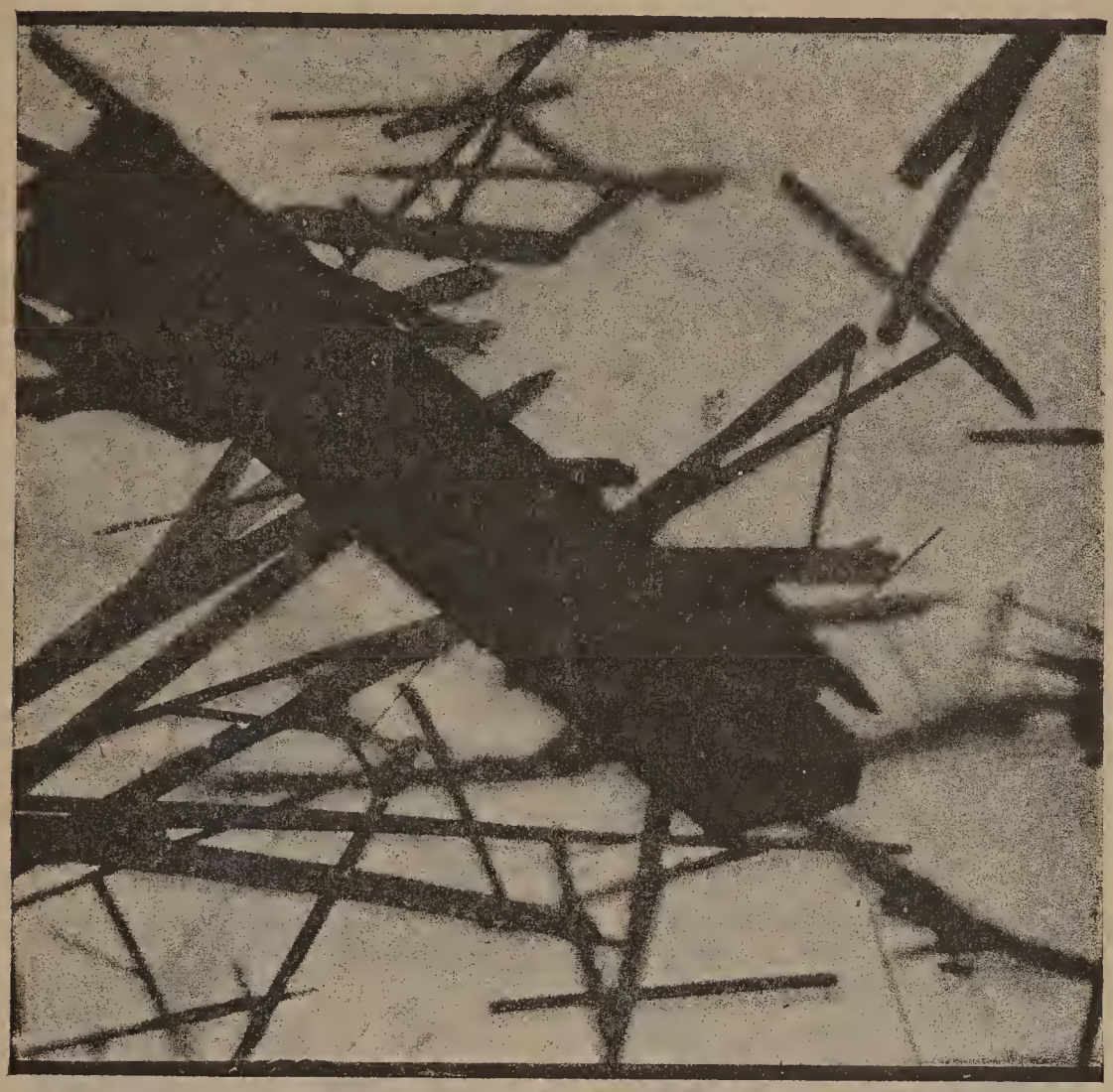
Sélénites de sesquioxyde de manganèse.

Ces composés ont été étudiés et préparés par M. Laugier par l'action du bioxyde de manganèse sur l'acide sélénieux : les produits obtenus correspondent aux composés du fer que j'ai obtenus de mon côté. J'ai voulu voir si on ne pouvait pas aussi préparer un sélénite basique analogue à celui que j'ai trouvé pour le fer, et pour cela j'ai repris les expériences, mais en modifiant un peu la méthode. J'ai donc chauffé en tubes scellés à une température comprise entre 200° et 220° du bioxyde de manganèse hydraté récemment précipité, en excès, avec une solution étendue d'acide sélénieux. J'ai obtenu, dans ces conditions, un produit très bien cristallisé en magnifiques cristaux noirs, brillants, ayant le même aspect que le sélénite basique de fer, et qui, regardés au microscope, se présentent sous la forme de longues baguettes qui sont jaune foncé par transparence : ces cristaux sont soit isolés, soit réunis en houppes.

Les propriétés de ce corps sont telles que les a décrites M. Laugier : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud avec dégagement de chlore;

il est anhydre et décomposable par la chaleur. L'ana-

Fig. 9.



lyse nous a donné des résultats qui concordent très bien avec la formule

$$Mn^2O^3, 2SeO^2.$$

Sélénites de sesquioxyde de fer.

Sélénite basique, $Fe^2O^3, 2SeO^2$. — Une solution de perchlorure de fer traitée à la température ordinaire par une solution d'acide sélénieux ou d'un sélénite alcalin donne un précipité jaune pâle très volumineux et qui, d'après les recherches de M. Nilson, est un sélénite basique correspondant à la formule

$$3Fe^2O^3, 8SeO^2 + 28H^2O.$$

Si on chauffe ce corps ou le sélénite neutre à dix molécules d'eau, avec de l'eau en tubes scellés, à une température comprise entre 230° et 250° pendant huit à dix heures, on obtient un produit cristallisé qui se présente sous

Fig. 10.

forme de cristaux mordorés et qui, regardés au microscope, apparaissent sous forme de longues baguettes jaunes, quelquefois libres, mais le plus souvent réunies en groupes radiés.

Le produit est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides, surtout à chaud; chauffé longtemps avec une solution très concentrée de carbonate de sodium, il est décomposé avec formation d'un précipité rouge et floconneux de sesquioxyde de fer, tandis que l'acide

sélénieux reste en solution sous la forme de sélénite de sodium mélangé avec l'excès de carbonate. Cette propriété, qui est commune à tous les sélénites de sesquioxyde de fer, a été mise à profit pour la séparation et le dosage du fer, et a permis de doser le sélénium par la méthode ordinaire. Chauffé dans un tube fermé par un bout, il ne dégage pas d'eau : c'est donc un produit anhydre. Si on le calcine au contact de l'air, il perd tout son anhydride sélénieux et laisse un résidu de sesquioxyde de fer. On peut employer cette propriété pour doser directement le fer.

Méthode analytique. — Pour la séparation et le dosage du sélénium dans les sélénites de sesquioxyde, on ne peut plus employer l'action directe du bisulfite de sodium sur la solution chlorhydrique du sélénite, car il n'y a qu'une partie du sélénium réduite. J'ai essayé de précipiter le sélénium à l'état de sulfure, mais j'ai été obligé de renoncer à cette méthode pour les raisons que j'ai indiquées au commencement de ce travail. J'ai imaginé alors la méthode suivante, dont le principe consiste en ceci :

Si l'on fait bouillir un sélénite de sesquioxyde avec une solution concentrée de carbonate de sodium, il y a séparation du sesquioxyde qui se précipite, tandis que l'acide sélénieux passe en solution sous forme de sélénite de sodium. On peut donc réduire celui-ci par le bisulfite et en même temps séparer et peser le sesquioxyde. J'ai opéré de la manière suivante, en modifiant un peu la méthode :

La substance est dissoute dans une solution étendue d'acide chlorhydrique chauffée sur un bain-marie; à la dissolution ainsi obtenue, on ajoute petit à petit une solution concentrée de soude jusqu'à l'apparition d'un précipité, et ensuite une solution concentrée de carbonate de sodium. Il se forme d'abord un précipité jaune-ocre qui a la tendance de se déposer rapidement et qui n'est autre chose qu'un sélénite basique amorphe ; mais, si l'on ajoute un excès de carbonate en ayant soin d'agiter de

temps en temps, on voit le précipité devenir floconneux et se transformer à la fin en un précipité volumineux de sesquioxyde de fer hydraté. Quand le sesquioxyde s'est bien déposé, on décante en faisant passer le liquide sur un filtre ; on lave ainsi le précipité trois ou quatre fois par décantation et à la fin on jette le tout sur le filtre et on continue à laver avec de l'eau chaude. Les eaux de filtration, contenant l'acide sélénieux, sont mises à évaporer et, pendant ce temps, on s'assure que tout le sélénite basique a été décomposé, en dissolvant le sesquioxyde précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu et dans la liqueur chaude, reprécipitant le fer par l'ammoniaque ; les eaux de lavage de cette deuxième précipitation sont ajoutées à celles qui s'évaporent déjà. Le précipité de sesquioxyde de fer est traité comme d'ordinaire, tandis que la liqueur contenant l'acide sélénieux, étant suffisamment concentrée et acidulée par l'acide chlorhydrique, est décomposée par le bisulfite de sodium ; après une digestion suffisamment prolongée sur un bain-marie, le sélénium est filtré, lavé, desséché et pesé.

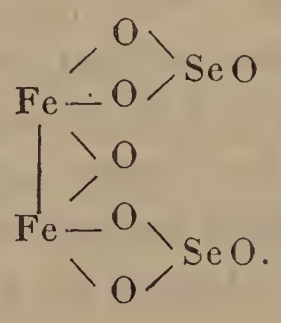
Les résultats trouvés à l'analyse sont :

			Calculé.
Fe^2O^3.....	41,82	41,75	41,775
SeO^2.....	58,16	58,103	58,225

Ces nombres nous conduisent à la formule

$$Fe^2O^3, 2\,SeO^2,$$

ou, en développant,



Sélénites neutres, $Fe^2O^3, 3SeO^2 + 10H^2O$. — A une solution de perchlorure de fer maintenue sur un bain-marie on ajoute une solution d'acide sélénieux tant qu'il se forme un précipité. D'abord il se forme le sélénite basique jaune sous forme d'un précipité volumineux et amorphe qui, après quelque temps, et surtout quand la température du liquide arrive à 80°, change de couleur et se transforme finalement en une poudre lourde d'un vert pâle, qui apparaît au microscope sous forme de globules verdâtres. On obtient le même corps en laissant digérer sur un bain-marie du sesquioxyde de fer hydraté récemment précipité, avec une solution d'acide sélénieux.

Ce sélénite est insoluble dans l'eau : à la température de l'ébullition, celle-ci ne l'attaque pas ; mais si on le chauffe en tubes scellés à une température supérieure à 200°, il se transforme en sélénite basique cristallisé. Chauffé avec des solutions plus ou moins concentrées d'acide sélénieux, il donne des composés que nous allons étudier plus loin. Il est soluble dans les acides étendus et chauds, décomposé par une solution alcaline à l'ébullition avec dépôt de sesquioxyde. Chauffé à 100°, il perd 18-19 pour 100 de son poids et devient jaune ; vers 150°, il perd l'eau en totalité et alors il devient brun. Calciné, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu de sesquioxyde.

L'analyse a été faite comme pour le corps précédent.

Pour le dosage de l'eau on a déterminé les proportions que perd ce corps à partir de 100° à des températures croissantes jusqu'à 150°.

On a ainsi trouvé :

Poids de la matière : $0^{gr},6634$.

Perte à	100°...	0,1234	ou pour 100	18,579
»	110°...	0,1570	»	23,66
»	135°...	0,1705	»	25,69
»	150°...	0,1759	»	26,515

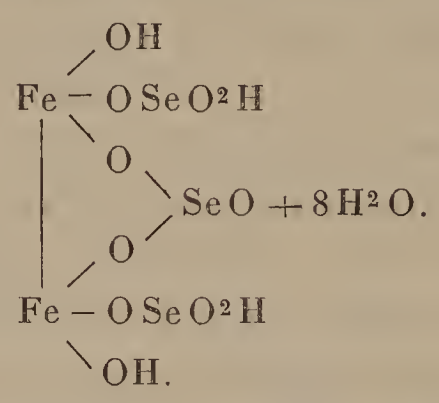
Les résultats donnés par l'analyse sont :

Fe^2O^3.....	23,8	23,836	»
SeO^2	49,5	49,467	»
H^2O (par diff.).	26,7	26,697 (Dir.)	26,515

qui nous conduisent à la formule

$$Fe^2O^3, 3SeO^2 + 10H^2O.$$

En admettant que l'eau perdue jusqu'à 110° est de l'eau de cristallisation, on peut écrire la formule développée



Pour cette formule la théorie demande :

Fe^2O^3.....	23,72
SeO^2.....	49,59
H^2O.....	26,68

$Fe^2O^3, 3SeO^2 + 3H^2O$. — Pour préparer ce corps, on chauffe en tubes scellés le sel précédent avec de l'acide sélénieux jusqu'à 205° (sans dépasser cette température) dans les proportions : 1 partie sélénite, 1 partie anhydride sélénieux et 4-5 parties d'eau.

On obtient ainsi une poudre vert-pomme qui se présente, quand on la regarde au microscope, sous forme de cristaux tétraédriques, rarement isolés, le plus souvent réunis en groupes qui présentent l'aspect d'une étoile à six branches.

Ses propriétés sont analogues à celles des sels déjà étudiés. Entre 100° et 125°, il perd 3,3 pour 100 de son poids : c'est l'eau de cristallisation ; pour chasser le reste de l'eau, il faut chauffer à une température à laquelle le produit

perd aussi l'anhydride sélénieux. Pour le dosage total de l'eau, on a employé le tube à chromate de plomb. Les autres éléments ont été dosés comme d'habitude.

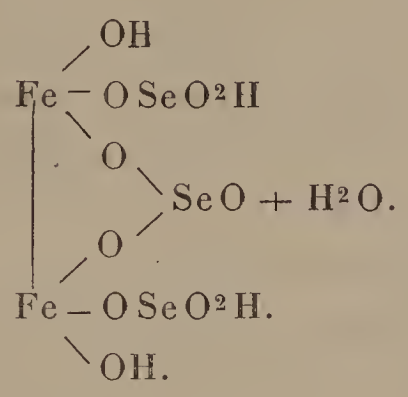
On a trouvé :

			Calculé.
Fe^2O^3	28,803	29,073	29,19
SeO^2	60,180	60,32	60,99
H^2O (par diff.).....	11,020 (Dir.)	10,32	9,84

La formule qui correspond à ces nombres est

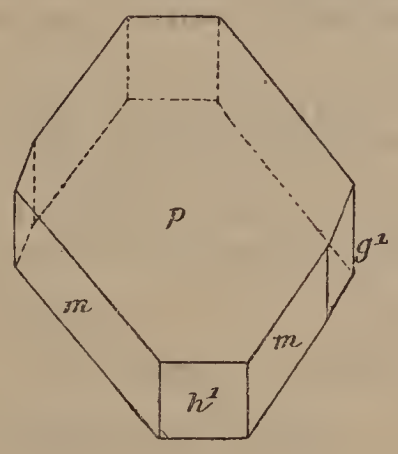
$$Fe^2O^3, 3SeO^2 + 3H^2O,$$

ou



$Fe^2O^3, 3SeO^2 + H^2O$. — Si l'on chauffe le sélénite neutre à dix molécules d'eau avec 2 parties d'anhydride

Fig. 11.



sélénieux et 6 parties d'eau, dans des tubes scellés, jusqu'à 215°, il se forme un corps d'un vert jaunâtre très bien cristallisé.

Au microscope, on voit des cristaux prismatiques aplatis appartenant au système clinorhombique et présentant les faces

$$p,\ m,\ h',\ g'.$$

J'ai pu mesurer au microscope les angles

$$\frac{m}{m} = 103^{c}30',$$

$$\frac{m}{h'} = 141^{\circ}24'.$$

Les cristaux agissent sur la lumière polarisée : l'angle d'extinction est de 36°, 5′ par rapport aux faces *m*. En lumière convergente on voit les hyperboles et la croix noire. Les propriétés chimiques sont analogues à celles des sels déjà étudiés. Chauffé dans un tube bouché par un bout, il perd l'eau en même temps que l'anhydride sélénieux.

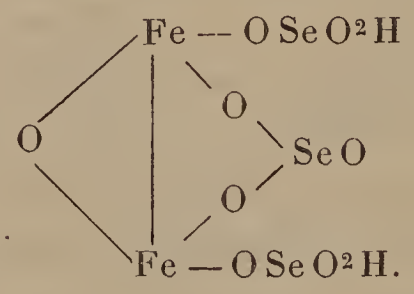
L'analyse nous donne les résultats suivants :

				Calculé.
Fe^2O^3.....	31,050	31,09		31,22
SeO^2.....	64,901	64,93		65,27
H^2O (par diff.)....	5,950	3,78 (Dir.)	3,56	3,51

qui conduisent à admettre pour ce corps la formule

$$Fe^2O^3, 3SeO^2 + H^2O,$$

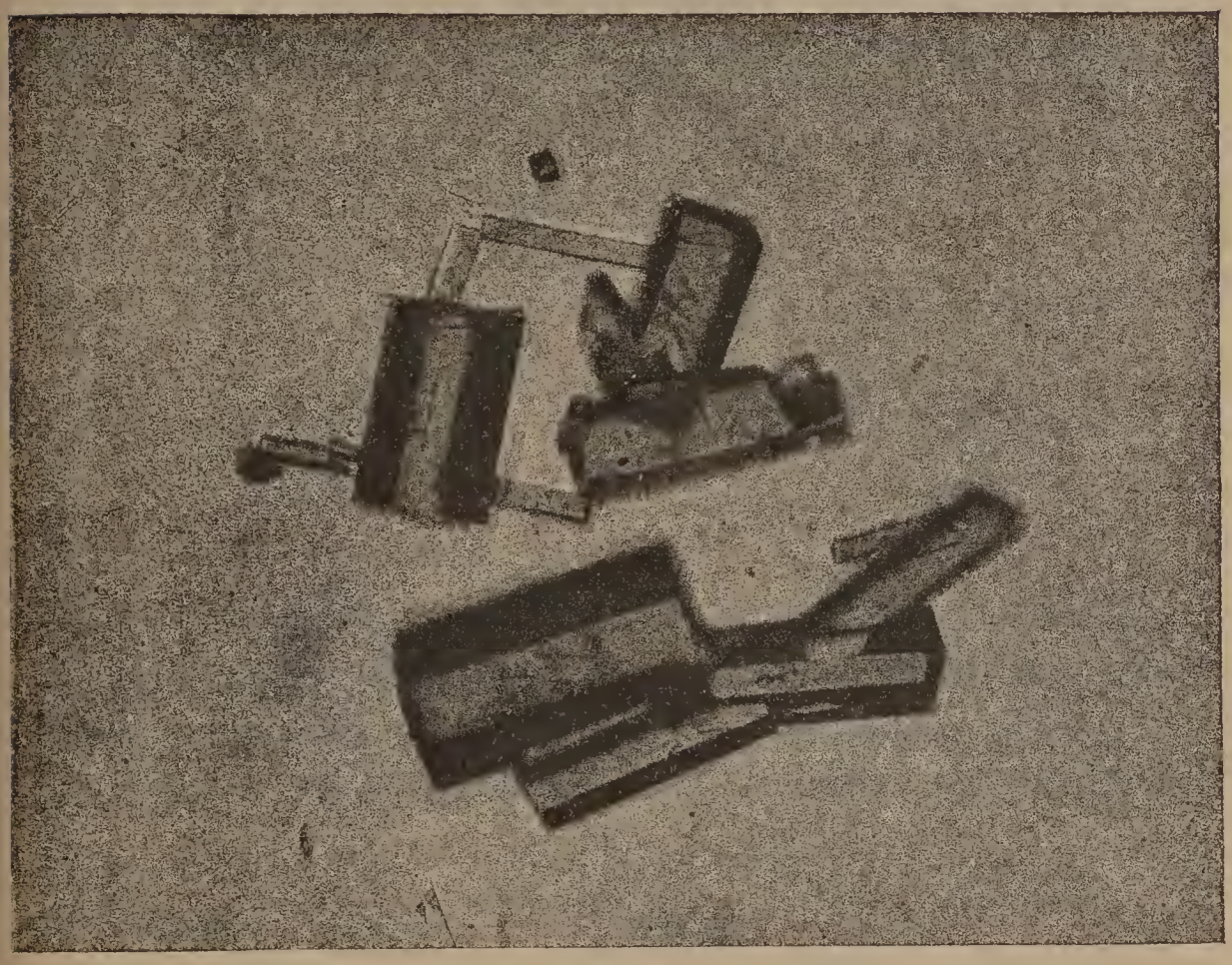
ou



Sélénites acides, $Fe^2O^3, 4SeO^2 + H^2O$. — En chauffant en tubes scellés jusqu'à 250° une partie de sélénite neutre en globules avec 4-6 parties d'anhydride sélénieux et 12 par-

ties d'eau, on obtient un corps d'un vert pâle jaunâtre en magnifiques cristaux orthorhombiques, qui, par un effet optique, paraissent au microscope comme des prismes hexagonaux. Ces cristaux agissent sur la lumière polarisée :

Fig. 12.



l'extinction a lieu suivant les arêtes verticales : en lumière parallèle, ils présentent de magnifiques colorations.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides; à 100°, il ne change pas de poids. Dans le tube fermé il donne de l'eau.

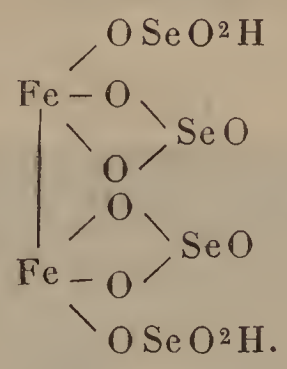
L'analyse, faite comme pour les autres sélénites de sesquioxyde de fer, donne :

F^2O^3.....	26,1	25,83	26,009
SeO^2.....	70,78	71,35	»
H^2O	3,1	2,866	2,998

Résultats qui correspondent à la formule

$$Fe^2O^3 4SeO^2 + H^2O.$$

ou

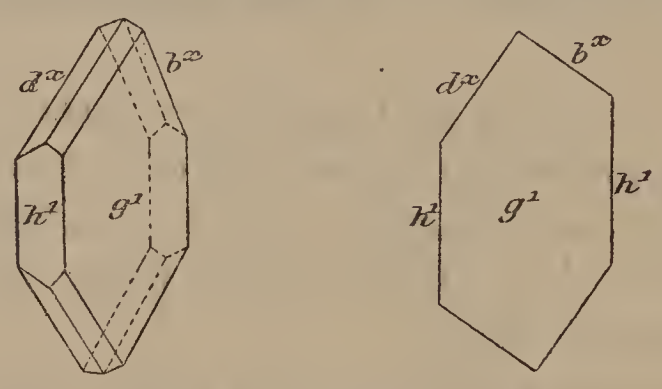


Pour cette formule la théorie demande :

Fe^2O^3	25,64
SeO^2	71,47
H^2O	2,88

Bisélénite ferrique, $Fe^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O$. — On prépare ce corps de la manière suivante : on introduit dans un tube fermé par un bout une partie de sélénite en globules, 8 à 10 parties d'anhydride sélénieux et 10 parties

Fig. 13.



d'eau, et on ferme le tube à l'autre bout en l'étirant à la lampe. L'extrémité contenant le mélange est introduite dans un bain d'huile qu'on chauffe graduellement jusqu'à 100°, ayant soin d'agiter le tube de temps en temps pour

favoriser la dissolution ; quand le sélénite s'est dissous complètement, le liquide devient jaune clair. On continue à chauffer jusque vers 130°-150°, température à laquelle le liquide entre en ébullition et dépose alors une poudre cristalline d'un jaune pâle. Quand le précipité commence à se former, on retire le tube du bain-marie, et on laisse refroidir : le sel se dépose lentement et cristallise plus régulièrement. Au microscope, on voit des cristaux lamellaires appartenant au système clinorhombique et présentant les faces h', g', d^x, b^x.

J'ai mesuré au microscope les angles

$$\frac{h'}{d^x} = 136^\circ 30', \qquad \frac{h'}{b^x} = 133^\circ 15',$$

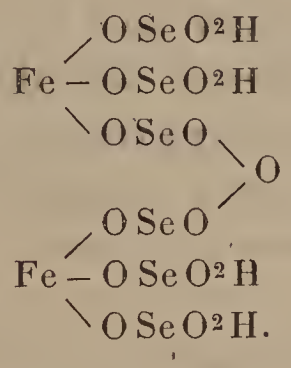
$$\frac{b^x}{d^x} = 90^\circ.$$

Les cristaux agissent énergiquement sur la lumière polarisée. L'angle d'extinction par rapport à h' est : 19° 45'.

C'est un bisélénite hydraté ayant pour formule

$$Fe^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O,$$

ou



L'analyse a donné :

			Calculé.
Fe^2O^3.....	18,59	18,26	18,49
SeO^2.....	77,27	»	77,34
H^2O.....	4,14	4,21	4,16

Sélénites de sesquioxyde d'aluminium.

Sélénite neutre, $Al^2O^3, 3SeO^2 + 7H^2O$. — Si l'on précipite une solution d'un sel quelconque d'aluminium par du sélénite de sodium, il se forme d'abord un précipité blanc volumineux, amorphe, qui est un sélénite basique, répondant, d'après Nilson, à la formule

$$3(3SeO^3Al^2) + Al^2(OH)^6 + 33H^2O.$$

Si l'on chauffe le tout sur un bain-marie, ou si on laisse digérer à la température ordinaire pendant un certain temps, le précipité volumineux se contracte, devient lourd et se dépose.

On obtient à la fin une poudre dense cristallisée qui, regardée au microscope sous un faible grossissement, apparaît sous forme de globules, comme le sel correspondant de fer; mais, si on le regarde sous un fort grossissement, on voit des prismes hexagonaux terminés par des rhomboèdres, analogues aux cristaux de quartz.

C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans les acides : la solution dans l'acide sélénieux chauffée à des températures diverses nous donne des corps analogues à ceux que nous avons trouvés pour le fer. Chauffé à 100°, il perd 15-16 pour 100 d'eau. Calciné, il perd l'eau et l'anhydride sélénieux et laisse un résidu spongieux d'alumine pure.

Pour faire l'analyse de ce corps, on a procédé comme pour les sélénites de fer. On a d'abord précipité l'alumine par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque, et, dans les liqueurs filtrées, concentrées et acidulées par l'acide chlorhydrique, on a précipité le sélénium par le bisulfite. L'alumine a été encore dosée directement par calcination

de la substance pesée, dans un creuset de platine. L'eau de cristallisation a été dosée par perte de poids à 100°; l'eau en totalité a été dosée dans le tube à chromate de plomb.

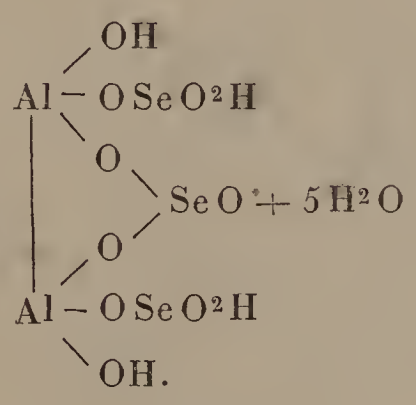
L'analyse a donné :

				Calculé.
Al^2O^3	19,03	18,53	19,3	18,28
SeO^2.....	59,15	59,02	»	59,36
H^2O (par diff.).....	21,82 (Dir.)	22,31	22,11	22,36

Ce qui correspond à la formule

$$Al^2O^3, 3SeO^2 + 7H^2O,$$

ou



Sélénite neutre, $Al^2O^3, 3SeO^2 + 3H^2O$. — On prépare ce corps en chauffant, dans des tubes scellés, jusqu'à 230° une partie du sel précédent avec 8-10 parties d'anhydride sélénieux et 15 parties d'eau, ou une solution de ce sélénite dans de l'acide sélénieux, étendue de son volume d'eau. Il se forme une poudre blanche qui, regardée au microscope, apparaît sous forme de tétraèdres isolés, comme le composé correspondant de fer.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides; chauffé entre 100° et 125°, il perd 3,7 pour 100 de son poids. Mêmes propriétés que le sélénite précédent.

L'analyse, faite comme pour le corps précédent, donne :

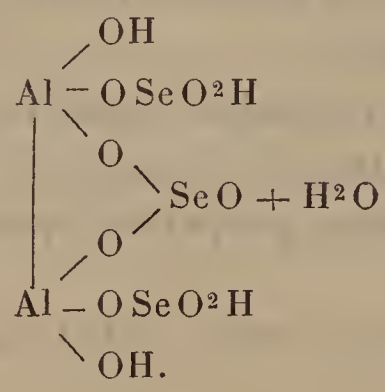
			Calculé.
Al^2O^3	21,04	21,09	20,95
SeO^2	67,9	»	68,05
H^2O	11,06	10,94	10,98

Fig. 14.

Ces résultats correspondent à la formule

$$Al^2O^3, 3SeO^2 + 3H^2O,$$

ou



Sélénite acide. — En chauffant une partie de sélénite neutre à sept molécules d'eau avec 8 ou 10 parties d'anhydride sélénieux et autant d'eau, dans des tubes scellés, à 250°, on obtient un corps cristallisé qui se présente au microscope sous la forme de beaux prismes orthorhombiques.

A 100°, il ne change pas de poids ; dans le tube fermé il donne de l'eau. Décomposable par la chaleur avec résidu d'alumine.

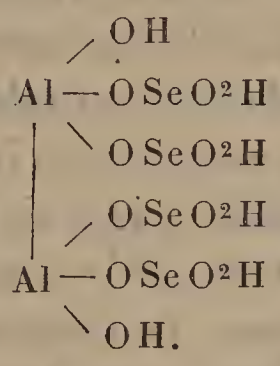
Analyse :

			Calculé.
Al^2O^3	17,52	»	17,08
SeO^2	73,49	»	73,90
H^2O	8,99	9,06	8,95

A ces résultats correspond la formule

$$Al^2O^3, 4SeO^2 + 3H^2O,$$

ou



Bisélénite, $Al^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O$. — Ce corps se prépare comme le composé correspondant du fer, en chauffant dans un tube le sélénite neutre à sept molécules d'eau avec une solution d'acide sélénieux contenant, pour une partie de sélénite, 10 parties d'anhydride sélénieux et 7 ou 8 parties d'eau. On obtient une poudre blanche qui, regardée au microscope, se présente sous la forme de lames clinorhombiques ayant beaucoup de ressemblance avec les cristaux de bisélénite de fer.

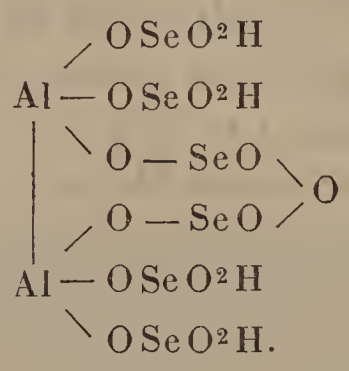
L'analyse nous a donné :

			Calculé.
Al^2O^3	12,91	13,00	12,87
SeO^2	82,71	»	82,80
H^2O	4,38	4,53	4,45

Ces chiffres correspondent à la formule

$$Al^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O,$$

ou



Sélénites de sesquioxyde de chrome.

J'ai appliqué au chrome la méthode qui m'a donné les sélénites de fer et d'aluminium que je viens de décrire; mais je n'ai pas eu, jusqu'à présent, de bons résultats. Ainsi, en chauffant le sélénite neutre obtenu par double décomposition, avec de l'eau en tubes scellés à des températures supérieures à 200°, dans l'intention d'obtenir un sélénite basique cristallisé, je n'ai obtenu qu'un produit mixte de composition variable qui est, sans doute, un mélange de sel neutre et de sesquioxyde de chrome. En chauffant le même sélénite avec des solutions d'acide sélénieux à différents degrés de concentration, j'ai obtenu des produits à moitié cristallisés ne répondant à aucune formule raisonnable. Ainsi un produit qui apparaît au microscope sous la forme de globules mélangés de cristaux orthorhombiques a donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule approchée : $Cr^2O^3, 3SeO^2 + 3H^2O$. Enfin, on ne peut obtenir le bisélénite, quoique le sélénite neutre soit très facilement soluble dans une solution d'acide sélénieux : on obtient un produit à structure cristalline et qui n'a pas la composition d'un bisélénite.

Sélénites d'uranium.

Sélénite neutre, $U^2O^3SeO^2$. — Si on traite une solution de sulfate d'uranyle par du sélénite de sodium, il se forme un précipité amorphe jaune qui est le sélénite neutre $U^2O^3SeO^2 + 2H^2O$. Si on chauffe ce produit en tubes scellés avec de l'eau et un peu d'acide sélénieux, à 200°, il donne un très beau produit qui, regardé au microscope, se montre sous la forme de gros cristaux prismatiques réunis en groupes radiés, agissant sur la lumière polarisée.

Le corps ainsi obtenu est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. A 100°, il ne change pas de poids ; dans le tube fermé, il ne donne pas d'eau. Calciné, il perd l'anhydride sélénieux et laisse un résidu d'oxyde salin.

Pour analyser ce produit, on n'a que deux éléments à doser. On précipite d'abord le sélénium en décomposant par le bisulfite la solution chlorhydrique du produit. Pour doser l'uranium, on calcine un poids connu de la substance d'abord à l'air, pour chasser l'anhydride sélénieux, et puis dans un courant d'hydrogène, pour transformer en oxyde uraneux, en prenant les précautions nécessaires pour lui faire perdre la propriété d'être pyrophorique. Le poids d'oxyde uraneux obtenu, multiplié par 1,058, donne l'oxyde d'uranyle.

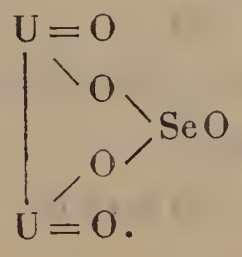
L'analyse a donné ces résultats :

			Calculé.
U^2O^3.....	72,31	72,54	72,1
SeO^2.....	27,53	»	27,9

Formule correspondante :

$$U^2O^3SeO^2,$$

ou



En admettant le radical (U^2O^2), on peut encore écrire cette formule

$$(U^2O^2)'' \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} SeO.$$

Sélénite acide, $2(U^2O^3)\,3SeO^2 + 7H^2O$. — On prépare ce produit de la manière suivante : on ajoute une solution concentrée d'acide sélénieux à une solution de sulfate d'uranyle, et on verse par petites portions une solution de carbonate de sodium ; il se forme un précipité jaune, volumineux, qui se transforme rapidement en une poudre dense d'une très belle couleur jaune-serin. Au microscope, elle se présente sous la forme de gros cristaux tabulaires qui paraissent clinorhombiques.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. A 100°, il perd 10,5 pour 100 de son poids ; chauffé dans le tube, il donne de l'eau, puis de l'anhydride sélénieux qui se sublime. Calciné au rouge, il laisse un résidu d'oxyde.

L'analyse a été faite comme pour le corps précédent. De plus, l'eau a été déterminée d'abord comme eau de cristallisation par perte à 100°, et puis en totalité dans le tube à chromate de plomb.

On a trouvé les résultats suivants :

			Calculé.
U^2O^3	55,83	55,65	55,56
SeO^2	31,76	31,98	32,27
H^2O	12,41	12,01	12,16

A ces nombres correspond la formule

$$2(U^2O^3), 3SeO^2 + 7H^2O,$$

ou

$$\begin{matrix} (U^2O^2)'' \begin{matrix} \diagup O\,SeO^2H \\ \diagdown O \end{matrix} \\ \qquad\qquad \diagdown SeO + 6H^2O \\ (U^2O^2)'' \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O\,SeO^2H. \end{matrix} \end{matrix}$$

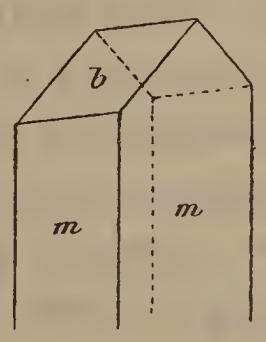
CHAPITRE III.

Sélénites ammoniacaux.

Une grande partie des sélénites sont solubles dans l'ammoniaque : les solutions ainsi obtenues, étant évaporées dans l'air ou dans le vide ou chauffées sur un bain-marie, donnent des produits cristallisés qui sont des sélénites ammoniacaux. J'ai étudié les sélénites ammoniacaux de zinc, cadmium, cuivre et argent.

Sélénite de zinc ammoniacal, $ZnOSeO^2AzH^3$. — On obtient ce corps en dissolvant à la température ordinaire le sélénite neutre de zinc dans l'ammoniaque. La solution abandonnée à l'air ou chauffée sur un bain-marie dépose des cristaux qui sont isolés quand on les obtient à chaud ou réunis en groupes mamelonnés quand ils se déposent lentement. Au microscope, ils apparaissent sous forme de longs prismes orthorhombiques, présentant les faces *m*

Fig. 15.



avec des modifications sur les arêtes *b*. Le corps ainsi obtenu est insoluble et indécomposable par l'eau à froid ou à l'ébullition. Chauffé à 100°, il ne change pas de poids. Dans un tube fermé il dégage de l'eau, de l'ammoniaque et du sélénium qui se sublime ; calciné au rouge, il laisse un résidu d'oxyde. Les acides étendus le dissolvent facilement; la potasse précipite d'abord l'oxyde de zinc, qui se redissout ensuite dans un excès de potasse ; en chauffant, il se dégage de l'ammoniaque.

Pour faire l'analyse de ce composé, j'ai dosé le zinc et le sélénium comme d'habitude. Pour l'ammoniaque, j'ai chauffé la substance avec de la potasse et j'ai recueilli le gaz dans de l'acide chlorhydrique étendu ; la solution a été ensuite précipitée par le chlorure de platine. Je me suis servi de l'appareil indiqué par Rose et qui consiste dans une cornue tubulée et bouchée à l'émeri, dont le col étiré et recourbé est fixé à l'aide d'un bon bouchon de caoutchouc à un tube de Will et Warrentrap, contenant de l'acide chlorhydrique étendu.

Quand on veut savoir si le produit est hydraté, on le chauffe dans un tube et on constate qu'il se dégage de l'eau ; mais les résultats trouvés déjà pour le zinc, le sélénium et l'ammoniaque nous donnent la composition centésimale exacte. Pour nous assurer que le produit est anhydre, nous dosons l'eau directement dans le tube à chromate de plomb. Mais, dans ce cas, il arrive que l'ammoniaque est décomposée par l'acide chromique avec formation d'eau et de produits azotés qui sont entraînés par l'eau ; pour les arrêter, il faut mettre à la fin du tube à chromate de plomb un rouleau de toile métallique de cuivre ; sans cette précaution, on constate toujours l'apparition de vapeurs rutilantes et on trouve pour l'eau des résultats trop forts. On calcule la proportion d'eau correspondant à l'ammoniaque d'après la formule

$$2\,AzH^3 + 2\,CrO^3 = Cr^2O^3 + 3\,H^2O + 2\,Az.$$

En retranchant cette proportion du poids total de l'eau trouvée dans l'expérience, on aura l'eau que contient la substance. Si ces deux quantités sont égales, le produit est anhydre.

On explique l'apparition de l'eau dans le tube fermé par la réduction de l'acide sélénieux par l'ammoniaque avec formation d'eau et dépôt de sélénium.

Avec le produit qui nous occupe, j'ai trouvé les résultats suivants :

		Calculé.
Ammoniaque dosée.....	8,28	8,10
Eau, d'après l'équation pour 8,28 d'amm.	13,15 p. 100	
» trouvée sans toile de cuivre.....	14,6	
» » avec » »	13,04	12,87

Le produit analysé est donc anhydre.

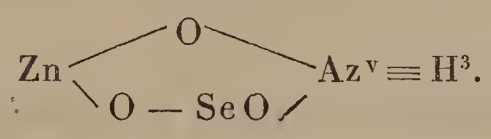
Voici les nombres trouvés à l'analyse :

			Calculé.
ZnO.....	38,6	38,8	38,7
SeO^2.....	52,945	»	53,1
AzH^3.....	8,317	8,26	8,1

Ces résultats concordent avec la formule

$$ZnOSeO^2AzH^3,$$

ou



Sélénite de cadmium ammoniacal.

Comme les sélénites de zinc, les sélénites de cadmium sont solubles dans l'ammoniaque : la solution donne par évaporation un produit blanc cristallisant dans le système orthorhombique, agissant sur la lumière polarisée.

Il est insoluble et indécomposable par l'eau à la température ordinaire ou à l'ébullition ; à 100°, il ne change pas de poids. Dans le tube fermé, il donne de l'eau et du sélénium sublimé ; calciné, il laisse un résidu d'oxyde ; très soluble dans les acides étendus ; la potasse à chaud dégage de l'ammoniaque sans dissoudre le produit.

Pour faire l'analyse de ce produit, on a procédé comme pour le corps précédent. On a dosé d'abord le cadmium et le sélénium ainsi que l'ammoniaque, et on a vérifié le

résultat obtenu pour ce dernier élément, en dosant l'eau correspondante.

On a ainsi trouvé :

		Calculé.
Ammoniaque dosée....	6,94 p. 100	6,63
Eau trouvée.....	11,1 »	10,54

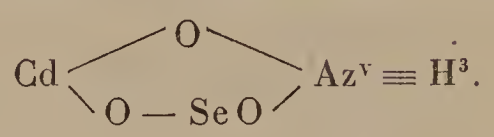
L'analyse nous a donné :

			Calculé.
CdO.....	50,06	50,18	49,90
SeO^2.....	43,18	»	43,46
AzH^3.....	6,94	»	6,63

Formule correspondante :

$$CdO\,SeO^2\,AzH^3,$$

ou



Sélénite de cuivre ammoniacal.

En dissolvant le sélénite neutre de cuivre dans l'ammoniaque, on obtient une belle liqueur d'un bleu violacé foncé, qui, par évaporation lente au contact de l'air, laisse déposer de magnifiques cristaux bleus appartenant au système triclinique. Ces cristaux sont altérables à l'air: ils perdent de l'eau et de l'ammoniaque et se couvrent d'une couche verdâtre de sélénite basique de cuivre; l'eau paraît ne pas avoir d'action : en réalité, cette action est empêchée par la formation à la surface du corps d'une couche de sélénite basique; les acides le dissolvent, surtout à chaud ; la potasse décompose ce produit à froid avec formation d'oxyde bleu; à chaud il se forme de l'oxyde noir et il se dégage de l'ammoniaque. Chauffé à 100°, il perd de son poids; la perte n'est pas constante, elle dépend de l'état des cristaux, qui se décomposent presque en totalité

quand ils sont petits ou réduits en poussière. Par calcination, il se décompose avec résidu d'oxyde.

Pour l'analyse, on a dosé le cuivre soit à l'état d'oxyde, soit à l'état métallique. Le sélénium a été précipité comme d'ordinaire; l'ammoniaque a été dosée sous forme de chloroplatinate ; enfin, en dosant l'eau en totalité et calculant la proportion qui correspond à l'ammoniaque, on trouve que le produit est hydraté. On a ainsi :

	Pour 100.	Calculé.
Ammoniaque dosée	7,55	7,52
Eau dosée	20,01	»
Eau correspondant à l'ammoniaque	11,99	»
Eau de composition	8,02	7,92

A l'analyse on trouve :

			Calculé.
CuO	34,92	34,98	35,10
SeO^2	49,21	»	49,46
AzH^3	7,55	»	7,52
H^2O	8,02	»	7,92

La formule qui correspond à ces nombres est

$$CuO\,SeO^2\,AzH^3 + H^2O,$$

ou

$$H^3 \equiv Az^{v} \begin{cases} CuO - OH \\ SeO - OH \end{cases}.$$

Sélénite d'argent ammoniacal.

Ce produit a été préparé comme les précédents, par dissolution du sélénite neutre dans l'ammoniaque. La solution abandonnée au contact de l'air laisse déposer une substance jaunâtre sous la forme de mamelons ; elle noircit un peu à la lumière.

Le produit est insoluble et indécomposable par l'eau à l'ébullition ; chauffé à 100°, il ne change pas de poids.

L'acide azotique le dissout, surtout à chaud ; l'acide chlorhydrique l'attaque avec formation d'une couche de chlorure à la surface, ce qui empêche l'action ultérieure de l'acide. La potasse l'attaque aussi avec formation d'oxyde noir qui arrête l'action sur le reste de la substance. Ainsi, pour déceler la présence de l'ammoniaque, on doit dissoudre la substance dans l'acide azotique et traiter la solution par un excès de potasse ; il se dépose de l'argent métallique en poudre et l'ammoniaque se dégage par l'ébullition.

Pour doser le sélénium dans cette substance, on doit la dissoudre dans l'acide azotique et précipiter l'argent par un faible excès de potasse ; après filtration, la liqueur est acidulée par l'acide chlorhydrique et réduite par le bisulfite. L'argent peut se doser soit à l'état de chlorure, soit à l'état métallique, en calcinant fortement la substance dans un creuset de porcelaine : la substance fond d'abord, ensuite perd l'anhydride sélénieux et, en continuant à chauffer, il se dégage de l'oxygène et il reste de l'argent métallique. Pour le dosage de l'ammoniaque, on doit tenir compte de l'action de la potasse sur le produit.

L'analyse donne ainsi :

			Calculé.
AgO	64,6	64,2	64,34
SeO^2	30,5	»	30,94
AzH^3	4,8	»	4,72

D'où la formule

$$Ag^2OSeO^2AzH^3,$$

ou

$$\begin{matrix} Ag - O - SeO \diagdown \\ \qquad\qquad\quad Az \equiv H^3. \\ \qquad\quad Ag - O \diagup \end{matrix}$$

CONCLUSIONS.

Si l'on considère l'ensemble des produits que j'ai étudiés dans le cours de ce travail ainsi que les méthodes qui ont servi à les préparer ou à les analyser, on remarque :

1° Que, parmi les méthodes de préparation que j'ai employées, il y en a deux surtout qui ont donné des résultats plus généraux : les réactions en tubes scellés et la cristallisation des solutions d'un carbonate métallique dans l'acide sélénieux. La première nous a permis d'obtenir toute une série de sélénites de sesquioxydes de fer ainsi qu'un grand nombre de sélénites, soit dans le groupe des métaux divalents, soit pour les autres métaux quadrivalents. En particulier, je ferai remarquer que les sélénites basiques existent pour tous les métaux du dernier groupe : quoique je n'aie pas parlé des sélénites basiques d'aluminium et de chrome, ces deux composés existent ; plusieurs fois je m'en suis assuré, mais jusqu'à présent je n'ai pas trouvé le moyen de les obtenir purs ou de les séparer des autres produits qui se forment en même temps. La deuxième méthode nous a donné une série de bisélénites très bien cristallisés et qui se ressemblent autant par leur forme cristalline que par leur constitution.

2° Dans la série des métaux bivalents, il existe un groupe de bisélénites qui, avec les produits semblables obtenus par d'autres expérimentateurs, peuvent se représenter par la formule générale $MO, 2SeO^2 + 3H^2O$. Ce sont les bisélénites de magnésium, de zinc, de cobalt, de nickel et de cuivre ; le bisélénite de zinc, dont l'existence avait été contestée, est un produit très stable et bien cristallisé. En consultant le tableau qui va suivre, on pourra voir les analogies de forme cristalline et de constitution entre les sélénites des métaux du deuxième groupe.

3° J'ai obtenu une nouvelle série de composés : les sélénites ammoniacaux.

4° J'ai indiqué une nouvelle méthode pour la séparation et le dosage du sélénium dans les sélénites de sesquioxyde, ainsi que la manière de doser directement l'eau. Enfin, 5° j'ai cherché à donner les formules de constitution qui puissent mettre en évidence surtout le rôle joué par l'eau. En effet, presque toujours l'eau de cristallisation que les sélénites perdent entre 100° et 125° correspond très bien à la proportion qu'indique la formule développée.

Voici le tableau résumant les composés obtenus dans ce travail.

Métaux divalents.

Sélénites basiques :	$2\,CuO\,SeO^2$	Clinorhombique.
Sélénites neutres :	$MgO\,SeO^2 + 6\,H^2O$	Cubique.
»	$MgO\,SeO^2 + 2\,H^2O$	Clinorhombique.
»	$ZnO\,SeO^2$	Orthorhombique.
»	$CdO\,SeO^2$	Id.
»	$3(CuO\,SeO^2) + H^2O$	Clinorhombique.
»	$3(CoO\,SeO^2) + H^2O$	»
»	$2(NiO\,SeO^2) + H^2O$	Orthorhombique.
Sélénites acides :	$MgO,2\,SeO^2$	Rhomboédrique.
»	$ZnO,2\,SeO^2 + 3\,H^2O$	Clinorhombique.
»	$2\,CdO,3\,SeO^2 + H^2O$	Id.
»	$CdO,2\,SeO^2$	Orthorhombique.
»	$CuO,2\,SeO^2 + H^2O$	Clinorhombique.
»	$CuO,2\,SeO^2 + 2\,H^2O$	Id.
»	$CuO,2\,SeO^2 + 4\,H^2O$	Id.
»	$2(MnO,2\,SeO^2) + H^2O$	Id.
»	$MnO,2\,SeO^2 + 5\,H^2O$	—
»	$CoO,2\,SeO^2 + 3\,H^2O$	Clinorhombique.
»	$CoO,2\,SeO^2$	Id.

Métaux quadrivalents.

Sélénites basiques :	$Mn^2O^3,2\,SeO^2$	Clinorhombique.
»	$Fe^2O^3,2\,SeO^2$	»
Sélénites neutres :	$Fe^2O^3,3\,SeO^2 + 10\,H^2O$	»
»	$Fe^2O^3,3\,SeO^2 + 3\,H^2O$	Cubique.
»	$Fe^2O^3,3SeO^2 + H^2O$	Clinorhombique.
»	$Al^2O^3,3\,SeO^2 + 7\,H^2O$	Hexagonale.
»	$Al^2O^3,3\,SeO^2 + 3\,H^2O$	Cubique.
»	$U^2O^3\,SeO^2$	»

Sélénites acides :	$Fe^2O^3, 4SeO^2 + H^2O$...	Orthorhombique.
»	$Fe^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O$.	Clinorhombique.
»	$Al^2O^3, 4SeO^2 + 3H^2O$.	Orthorhombique.
»	$Al^2O^3, 6SeO^2 + 2H^2O$..	Clinorhombique.
»	$2(U^2O^3), 3SeO^2 + 7H^2O$	»

Sélénites ammoniacaux.

$ZnOSeO^2AzH^3$.....	Orthorhombique.
$CdOSeO^2AzH^3$.....	Id.
$CuOSeO^2AzH^3H^2O$.....	Triclinique.
$Ag^2OSeO^2AzH^3$.....	»

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'HARMONICA CHIMIQUE;

PAR M. NEYRENEUF.

J'ai déjà étudié (1) des propriétés des flammes qui se rattachent à la théorie de l'harmonica chimique; je suis revenu plus récemment sur ce sujet (2), en m'attachant surtout à l'influence propre au conduit gazeux qui alimente la flamme. Je voudrais aujourd'hui mieux préciser les points acquis et, grâce à de nouvelles expériences, expliquer les différentes circonstances d'un phénomène qui se présente, comme on le verra, avec des apparences assez complexes.

Action du conduit gazeux sur l'harmonica.

Produisons une flamme de la grandeur de celle d'une bougie, à l'extrémité d'un tube de laiton de 7^{mm} à 10^{mm} de diamètre, relié à une prise de gaz par un long tube en

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXXV; 1882.
(2) *Mémoires de l'Académie de Caen;* 1885.

caoutchouc dont on pourra, au moyen d'une pince mobile, limiter des portions déterminées. Ayons soin d'écraser irrégulièrement les bords supérieurs du tube et d'y pratiquer même quelques déchirures, afin de nous mettre à l'abri de toute action perturbatrice due à l'épaisseur des parois. Si nous entourons la flamme d'un tuyau de verre ($L = 82^{cm}$, $D = 3,2$), nous obtiendrons le son fondamental [$sol_2^{\sharp}$ (1) environ] ou le silence, suivant la longueur du conduit gazeux, c'est-à-dire la longueur comptée de la base de la flamme à la pince (2).

Le Tableau suivant représente les résultats obtenus. On y a ajouté les moyennes des longueurs favorables au son, qui croissent en progression arithmétique :

Longueurs favorables.	Moyennes.	Longueurs défavorables.
57 cm à 118 cm	88	0 cm à 57 cm
181 à 227	88 + 116	118 à 181
309 à 337	88 + 116 + 119	227 à 309

On voit que tout se passe comme dans un tuyau ouvert, dont on modifie la longueur de telle sorte qu'il rende le même harmonique. L'action perturbatrice de l'ouverture existe aussi fortement marquée; enfin le fond du tuyau, quoique pincé, n'en est pas moins le siège d'un mouvement qui lui donne les qualités d'un ventre.

Autres résultats avec un tuyau enveloppe pour lequel $L = 96$, $D = 2,5$, le son fondamental étant fa_2 :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. IX.

(2) La hauteur du son varie avec le diamètre et s'élève quand ce dernier décroît, à cause de la proportion variable des produits de la combustion.

Longueurs favorables.	Moyennes.	Longueurs défavorables.
cm cm		cm cm
68 à 142	105	0 à 68
196 à 262	105 + 124	142 à 196
333 à 382	105 + 124 + 128	262 à 333
455 à (?) (1)		382 à 455

On peut remarquer ici la confirmation des conclusions précédentes relatives à la production du son. On voit en outre, en comparant les deux Tableaux, qu'il n'y aura pas lieu, pour la rigueur des nombres obtenus, de se préoccuper soit de l'énergie du tirage, soit de l'intensité de la combustion. Si le tube en caoutchouc est plus ou moins étroit, nous obtiendrons, à cause du frottement, moins ou plus de longueurs favorables, mais les moyennes réalisées satisferont toujours à la loi des tuyaux sonores.

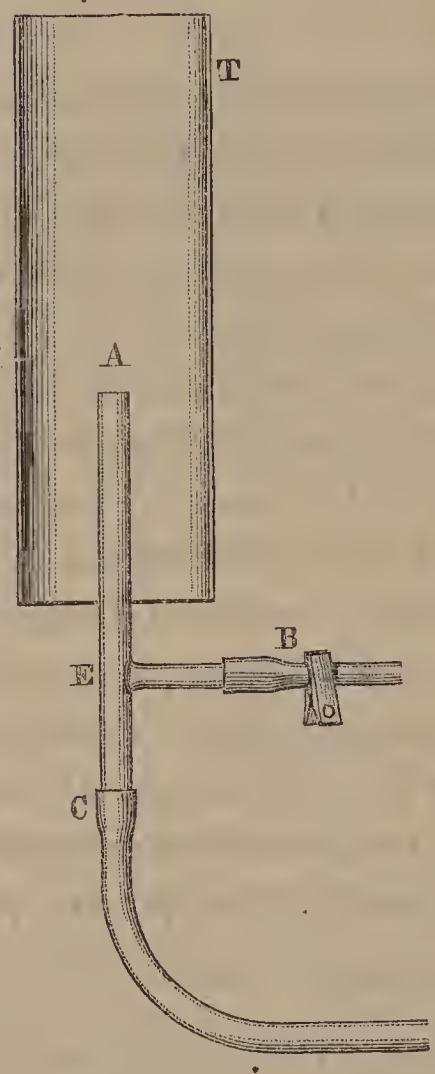
Un autre procédé, permettant d'opérer et pour tuyaux ouverts et pour tuyaux fermés, consiste dans l'emploi de la disposition représentée *fig.* 1 : T, tuyau ; ABC, tube en T recevant le gaz par B, tubulure latérale munie d'une pince ; C communique soit avec un long caoutchouc, soit avec une série de tubes à tirage. On pourra pincer (fermeture complète) le caoutchouc à des distances $\frac{\lambda}{2}$, $3\frac{\lambda}{2}$, $5\frac{\lambda}{2}$, ... et obtenir des sons par la combustion en A de la flamme, ou les faire se manifester encore en laissant béante l'ouverture du tube à tirage et lui donnant des longueurs λ, 2λ, 3λ, ... Les valeurs de λ ne sont plus absolument les mêmes que précédemment, à cause de la substitution de l'air au gaz, comme milieu vibrant.

On peut aussi, mais les résultats sont moins constants, laisser (même figure) C béant et installer au-dessus de A la série de tubes à tirage. La flamme produite, bien entendu au même niveau du tube enveloppe, donnera, sui-

(1) Je n'ai pas pu, faute de longueur, déterminer la seconde limite.

vant les longueurs en jeu, le son ou le silence. Comme les proportions d'air aspiré varient dans les différents cas (¹), les résultats sont loin d'être aussi comparables que par les

Fig. 1.



méthodes précédentes. J'ai eu pour λ les nombres successifs 548 et 577 avec un tuyau enveloppe qui avait $L = 650^{mm}$ et $D = 19^{mm}$.

Cas où le tube à gaz est en relation avec une dilatation considérable.

Nous ramènerons à ce cas (²) l'emploi d'un brûleur Bunsen ou d'une flamme jaillissant à l'extrémité d'un

(¹) Voir *loco citato*. Il y a de plus pour la première longueur défavorable une particularité traitée dans le paragraphe suivant.

(²) On peut encore rattacher à ce cas celui d'une flamme jaillissant, comme pour l'harmonica ordinaire, à l'extrémité d'une pointe effilée.

tube de faible longueur, fixé sur une sphère de fort diamètre ou sur un grand flacon. On peut y rattacher aussi le dernier procédé indiqué dans le paragraphe précédent, dans lequel (voir *fig.* 1) le tube AC, AE étant court et C restant béant, ne diffère pas essentiellement d'un tube Bunsen.

Ici les vibrations affectent d'autant moins le porte-gaz que celui-ci est plus petit, et la flamme obéit passivement aux vibrations du tuyau qui l'entoure, qui ne se trouvent plus contrariées. Aussi le son persistera-t-il pour une flamme considérable, et d'autant plus facilement que celle-ci se trouvera plus voisine de la partie dilatée. Nous reviendrons bientôt sur le cas des grandes flammes; bornons-nous ici à l'examen de celles qui ont de petites dimensions.

On peut chercher les longueurs du tube porte-gaz pour lesquelles le son éclate ou cesse de se faire entendre. J'ai effectué, pour les différents cas, des mesures qui m'inspirent peu de confiance, relatives surtout à la longueur minima pour laquelle le son cessait de se faire entendre. Cette longueur devenait le point de départ, par la reproduction du silence, de déterminations de λ comme dans le paragraphe précédent. Le phénomène dépend trop des différences de résistance dans la propagation des vibrations, pour que les résultats soient comparables.

Je citerai comme exemple les nombres suivants, obtenus avec une dilatation constituée par un tube de 355^{mm} de longueur et de 23^{mm} de diamètre, portant, perpendiculairement à sa longueur, le tube à gaz. Le tube enveloppe avait $L = 730^{mm}$, $D = 29^{mm}$.

Diamètres du tube à gaz.	Longueurs pour le silence.
mm	mm
2,5	305
3,5	365
4,5	385

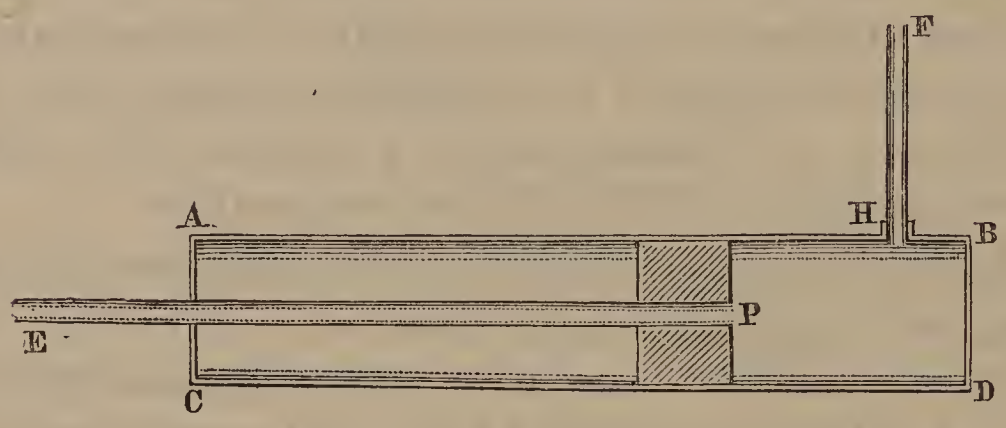
Diamètres du tube à gaz.	Longueurs pour le silence.
mm	mm
5,5	420
6	440
7	490

Enfin, avec une sphère de 10^{cm} de rayon formant dilatation et un tube de 10^{mm} de diamètre, j'ai obtenu son produit depuis de très petites jusqu'à de très grandes longueurs, sans rencontrer l'extinction qu'a rendue insensible la trop grande facilité de diffusion vibratoire [1].

Production du premier harmonique du son fondamental.

Au lieu d'un ballon ou d'un flacon, pour rendre leur indépendance aux vibrations du tuyau, prenons un tube AB (*fig.* 2), pour lequel $L = 100^{cm}$ et $D = 3^{cm}$, muni d'un

Fig. 2.



piston P à tige creuse PE, par lequel arrive le gaz. Il porte normalement une tubulure H, destinée à recevoir le porte-

[1] L'épaisseur des parois du porte-gaz n'est pas non plus sans influence sur le phénomène, par suite de la variation qu'elle apporte dans l'énergie de la combustion : on a vu par quel artifice on en élimine l'effet.

gaz HF, que l'on prendra de petit diamètre afin que la dilatation PB puisse être relativement suffisante.

HF, long de 25^{cm}, avec un diamètre de 6^{mm}, ne donnera pas de son, lorsque le piston sera enfoncé jusqu'en H; mais nous le ferons naître en retirant le piston d'une quantité déterminée HP, et l'intensité sonore augmentera à mesure que croîtra HP, jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elle restera constante. Je n'ai pas pu déterminer de relations entre la longueur HP et les dimensions de HF correspondantes à l'origine de production du son. On peut dire seulement que les longueurs HF et HP varient ensemble dans le même sens. Il est clair que, dans les conditions où nous sommes placés, l'effet, en dehors des résistances passives, résulte de l'action complexe du tube enveloppe, de HF, de HP, et il n'y a pas lieu de s'étonner de ne trouver aucun résultat bien net, nous indiquant l'action prépondérante de l'une ou de l'autre des causes agissantes.

Il pourra en être autrement si nous annihilons presque une de ces causes, en prenant par exemple HF très petit, soit d'une longueur de 10^{cm}. Dans ces conditions, en tirant le piston P à partir du fond H, nous obtiendrons d'abord le silence, puis, pour un certain espace rendu libre, éclatera, *sans modification sensible de la flamme,* le premier harmonique du tuyau. Cet harmonique persistera pendant un accroissement relativement assez grand de PB, puis nous arrivons à une position critique du piston P pour laquelle le son fondamental et le son harmonique se feront entendre simultanément; au delà, le son fondamental persistera seul, accompagné d'un mouvement très vif de la flamme. Il est difficile de refuser ici une action comme prédominante de la partie PB quand l'harmonique se fait entendre ([1]). On conçoit donc, en présence de deux in-

([1]) Le premier harmonique ne peut pas se produire avec un tube à

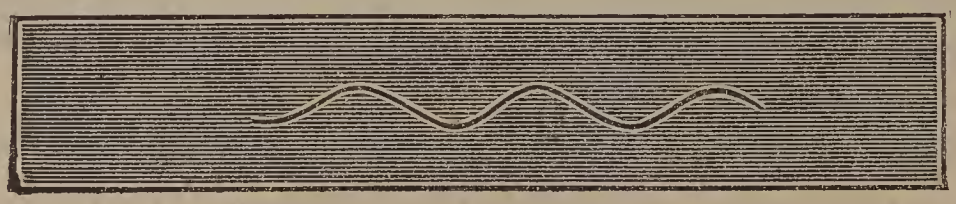
fluences possibles pour exciter les vibrations, qu'il puisse se former comme des antagonismes, des concordances et des battements que l'oreille perçoit et que montre au miroir tournant l'analyse de la flamme. Une autre influence peut encore entrer en jeu; nous en donnons plus loin des exemples.

Étude de la flamme au miroir tournant.

L'aspect général, observé par Tyndall, de flammes séparées est facile à constater pour les flammes moyennes; mais il ne donne pas, semble-t-il, l'effet élémentaire que pourront mieux nous présenter les petites flammes.

L'apparence d'une petite flamme, quand l'harmonica rend le son fondamental, est marquée sur la *fig.* 3. Si la

Fig. 3.



flamme grandit, les ondulations s'épaississent; mais il y a

Fig. 4.

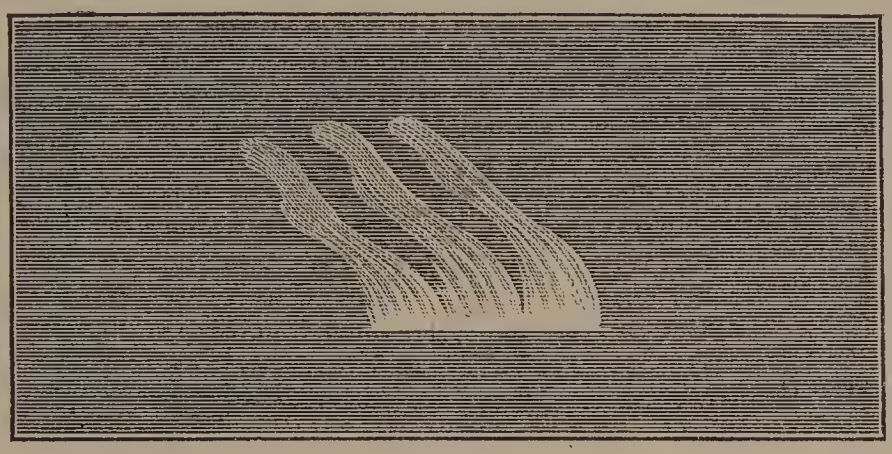
bientôt une limite atteinte, à partir de laquelle naît (*fig.* 4)

---

gaz un peu grand (15^{cm} à 20^{cm}), quelle que soit la position de l'ouverture dans le tube enveloppe, et c'est toujours le son fondamental qui éclate le premier. Ajoutons cependant qu'avec un tuyau assez long il est plus facile de produire, avec un porte-gaz de 35^{cm}, les trois premiers harmoniques que le son fondamental. J'ai pu constater le fait avec un tuyau en verre dont la longueur était de 2^{m} et le diamètre de $2^{cm},8$. Ce résultat n'a par lui-même rien de bien remarquable; il est cependant bon à citer pour déterminer les limites de l'interprétation de faits observés dans les circonstances ordinaires.

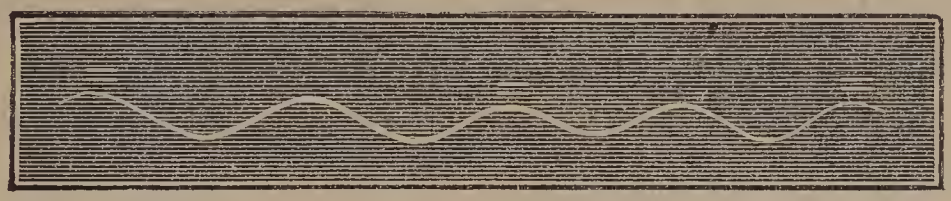
un petit prolongement tangentiel, point de départ des modifications ultérieures marquées dans la *fig.* 5, où ap-

Fig. 5.



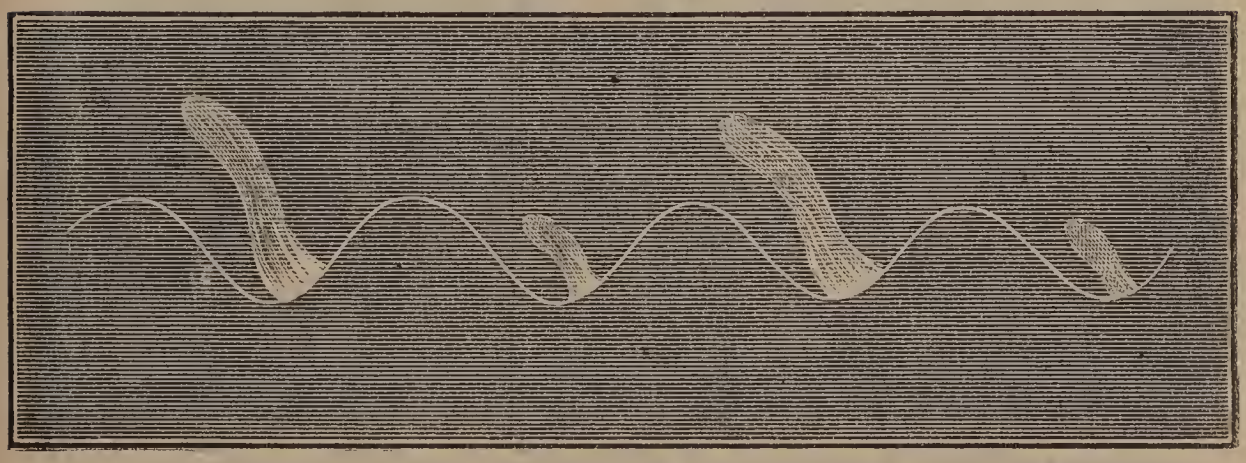
paraît une forme ondulée, type de celles que l'on obtient pour des débits considérables.

Fig. 6.



Les apparences les plus nettes et les plus singulières que j'ai obtenues, relatives à des battements et à des in-

Fig. 7.



versions pour le tuyau et le porte-gaz à piston, sont représentées dans les *fig.* 6 et 7. Il faut, pour les réaliser, agir

à la fois sur le piston et aussi sur la flamme que l'on enfoncera plus ou moins dans le tuyau enveloppe.

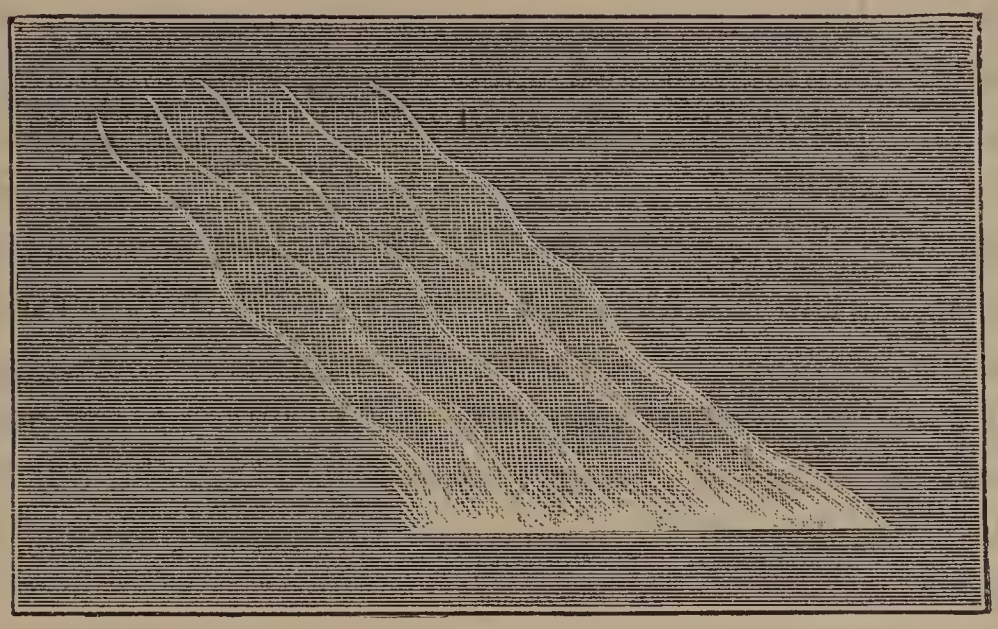
Cas des grandes flammes. — Les grandes flammes sonores s'obtiennent en reculant le piston, de manière à augmenter beaucoup l'espace PB (*fig.* 2); la hauteur du son s'élève à mesure que la flamme grandit, mais cette modification n'a rien d'essentiel pour les faits que nous étudions et dépend simplement de la modification de composition du gaz du tuyau. Nous étudierons bientôt en détail les particularités que présentent les grandes flammes. Je ne veux traiter ici que de leur apparence comme constante au miroir tournant.

Je prendrai pour type la flamme d'un bec Bunsen, qui se partage d'ordinaire en parties vibrantes séparées par de petits bourrelets à peine visibles, et que l'on peut étudier déjà directement à l'aide de grains de lycopode projetés par les prises d'air. On voit directement ces derniers entraînés de bas en haut, revenir un instant en arrière, et ainsi de suite, obéissant au mouvement d'entraînement et au mouvement vibratoire.

Au miroir tournant, la flamme présente l'apparence marquée *fig.* 8. On voit une série de lignes ondulées, d'autant plus inclinées que la vitesse de rotation du miroir est plus grande. Leur aspect montre que, comme pour les petites flammes, une inflammation se produit à chaque vibration et se propage ensuite tout le long de la colonne gazeuse. Les ondulations procèdent sans doute et de la rapidité des vibrations et de la vitesse de la combustion, en admettant néanmoins que dans certains cas, comme l'ont montré mes expériences sur la détonation des mélanges gazeux, l'une peut dépendre de l'autre. Je n'ai malheureusement pas pu faire à ce sujet d'expériences comparatives, à cause de l'altération de la hauteur du son rendu par l'existence dans le milieu gazeux de produits de densités différentes.

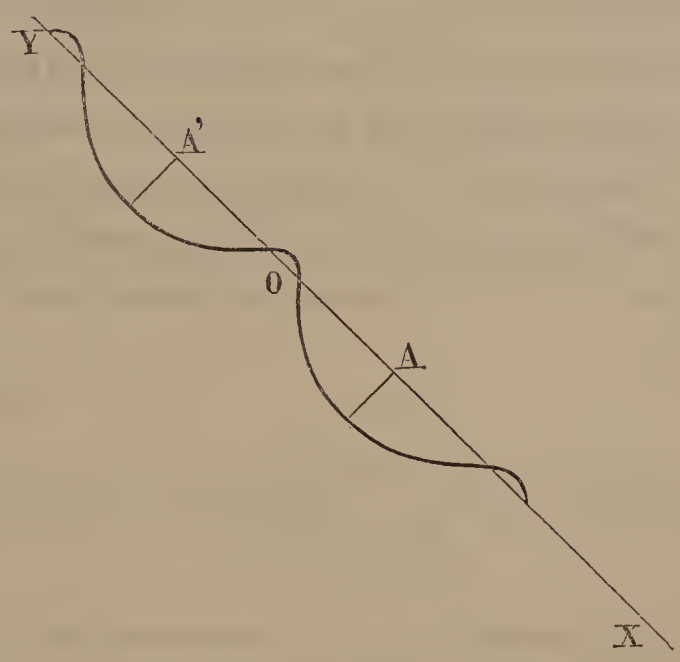
L'apparence de la *fig.* 8 s'explique sans difficulté : soit,

Fig. 8



en effet, XY (*fig.* 9) l'inclinaison rectiligne que l'on obtiendrait si la combustion se propageait uniformément de

Fig. 9.



X en Y. Soit AA′ l'intervalle d'une vibration simple en tenant compte de la vitesse de translation ; il est clair que

la vitesse, minima et même nulle ou négative en A, à cause de la vibration inverse précédente, va croître jusqu'en O, milieu de AA′, puis décroître, pour repasser en A′ par les mêmes phases qu'en A. Si la combustion suit le mouvement vibratoire, nous devrons avoir un renflement marqué dans l'apparence que donne le miroir pour les régions A et A′, alors qu'en O se produira une dépression qui dépassera la ligne XY. Si la flamme incolore ne se révèle, comme dans le cas du bec Bunsen, que par des impuretés éparses incandescentes, les lignes ondulées seront des plus nettes. Elles le seront un peu moins à la base des flammes blanches et épaisses, mais toujours visibles néanmoins et d'autant plus que l'on observera l'apparence plus près du sommet.

L'apparence ondulée se retrouve pour les flammes ordinaires sonores, que l'on peut obtenir avec l'appareil de la *fig.* 2, quelle que soit l'apparence fixe plus ou moins complexe qu'elles puissent présenter et dont nous étudions les plus importantes dans le paragraphe suivant (*voir* à cet effet les *fig.* 10 et 13).

Un mot encore sur ces apparences ondulées : on n'obtient pas, dans le cas le plus général, le parallélisme rigoureux des sinuosités, et des avances ou des retards peuvent se manifester en relation avec les phases du mouvement vibratoire à l'origine, qui peuvent ne pas avoir la même valeur relative pour une même position périodique du miroir.

Apparences fixes. — Nouveaux phénomènes acoustiques.

Avec notre appareil (*fig.* 2), il sera facile de donner au piston une position favorable à la production du son fondamental, pour une petite flamme jaillissant à l'extrémité d'un tube de 20^{cm} à 30^{cm} de longueur, fixé en HF. La di-

latation PH fonctionne en réalité sous deux influences qui peuvent être concordantes ou antagonistes, celle du tuyau enveloppe et celles du tube PE et du caoutchouc qui le relie à la prise de gaz. Nous pourrons, en effet, en agissant au préalable sur le robinet de distribution de manière à produire la petite flamme, avoir une valeur de PH propre au son et nous trouverons tout le long du caoutchouc pour le même PH des points de prise pour la pince, équidistants, pour lesquels le son fondamental se fera entendre, tandis que l'on n'aura que le silence pour des points intermédiaires. Il semble que la présence de la dilatation permette de reproduire en deçà d'elle, et pour des longueurs plus considérables, le phénomène étudié au début (*voir* p. 352).

Si nous augmentons la grandeur de la flamme, le son disparaît comme dans les premières expériences rappelées, sans doute parce que la fermeture devient insuffisante pour limiter nettement une longueur déterminée. Mais la dilatation va manifester son action spéciale, si le débit gazeux augmente encore; on voit alors des vibrations animer la flamme et les phénomènes acoustiques reparaître. Il vaudra mieux, pour étudier ces derniers, placer la pince à gaz de manière que le tuyau enveloppe ne parle pas pour de petites flammes. Nous reviendrons bientôt sur un cas dans lequel, au contraire, il est préférable de superposer les deux effets.

Soit un tube dont $L = 26^{cm}$, $D = 1^{cm},1$ et d'épaisseur $0^{mm},5$, installé en H; entourons-le d'un tuyau dont $L = 75^{cm}$, $D = 3^{cm},2$, et donnons à la dilatation une valeur telle que le son n'éprouve pas les variations d'intensité dont je viens de parler. La flamme, suffisamment agrandie, agitée d'un mouvement brusque dès son entrée dans le tuyau enveloppe, prendra en s'enfonçant des allures de plus en plus irrégulières, conduisant à la tempête

signalée par Tyndall et susceptible d'aboutir à l'extinction brusque. Aucun son acoustiquement défini ne s'est encore fait entendre. Les variations de débit produisent des variations d'intensité faciles à prévoir; il en est de même de l'augmentation de la dilatation qui semble donner encore plus de désordre à la combustion. Il arrive cependant une position de la flamme (environ le cinquième de la longueur du tuyau) pour laquelle éclate brusquement le son octave grave du son fondamental [1]. La flamme, si elle est petite, présente l'aspect de la *fig.* 10, puis, si l'on augmente le débit, celui de la *fig.* 11. Il est facile de maintenir pour ainsi dire indéfiniment le son

Fig. 10.

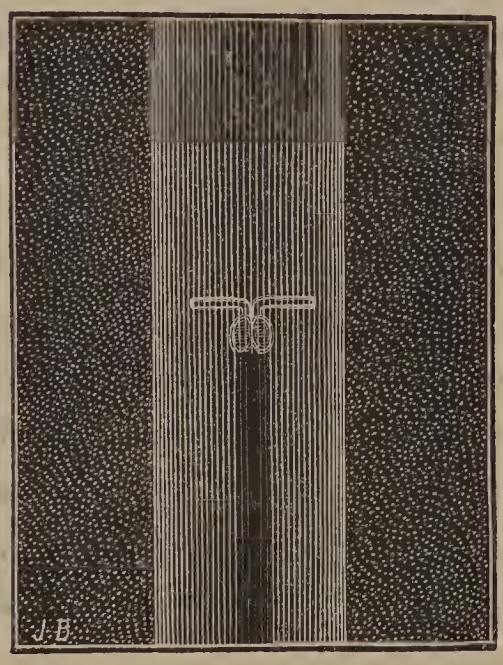
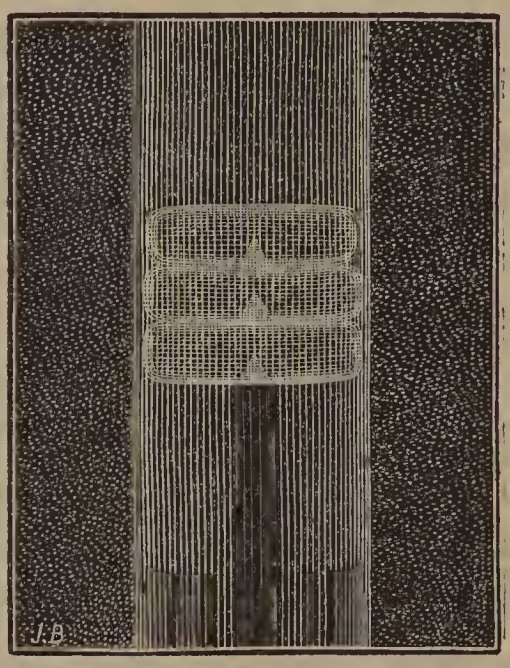


Fig. 11.



et l'apparence, et d'observer au miroir tournant les lignes espacées de la *fig.* 12 qui lui correspondent.

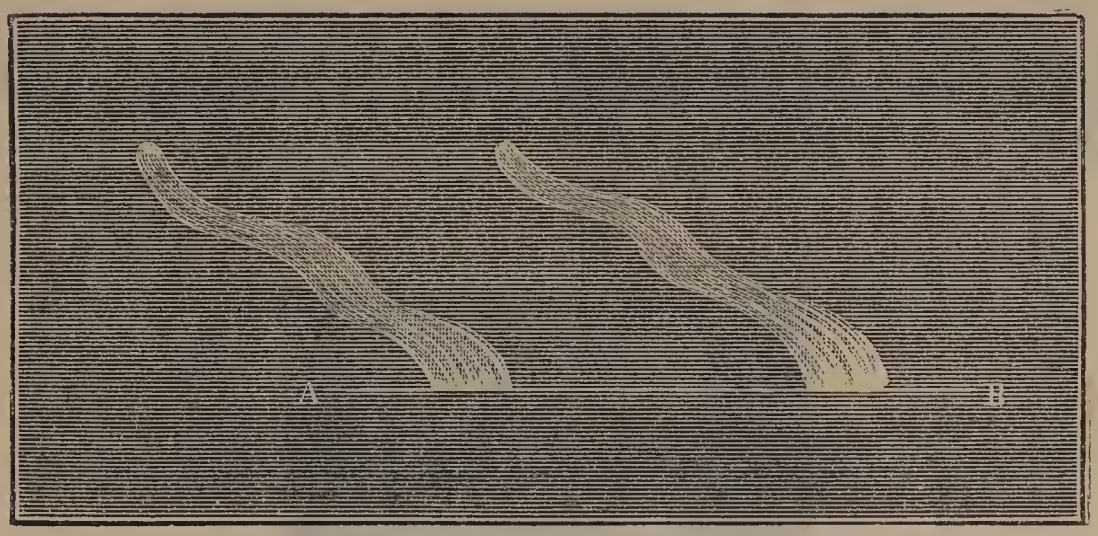
Si nous venons à augmenter le débit et à enfoncer la flamme, en général la combustion désordonnée repren-

---

[1] La hauteur du son variant avec la grandeur de la flamme, à cause de la variation du milieu gazeux vibrant, on ne trouvera pas exactement l'octave, mais un son qui s'en rapproche beaucoup.

dra, ce qui pourra aboutir à l'apparence fixe de la *fig.* 13 et à la production de la deuxième octave grave.

Fig. 12.



A partir de ce moment, un déplacement de la flamme amène le calme dans la combustion et la production d'un son relativement aigu, mais peu intense, qui disparaît lui-même bientôt.

Cette dernière modification ne s'observe plus quand la dilatation PH est très grande et il se produit alors, mais irrégulièrement, des effets vibratoires dont nous nous occupons spécialement un peu plus loin.

Comment rendre compte de la production des sons graves dont nous venons de constater la formation? Ne semble-t-il pas tout naturel de songer à un son résultant? Soient, en effet, n le nombre de vibrations du son fondamental, n' le nombre de vibrations qui anime la flamme, on pourra poser

$$n - n' = \frac{n}{2};$$

d'où l'on déduit

$$n' = \frac{n}{2}$$

pour la première octave grave; pour la seconde,

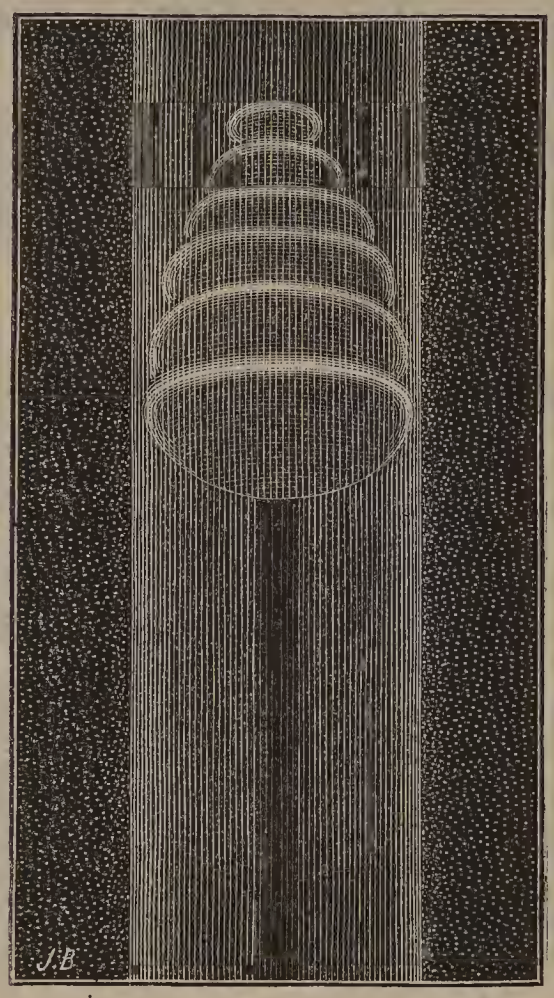
$$n - n' = \frac{n}{4},$$

d'où

$$n' = \frac{3n}{4}.$$

Pour qu'un son résultant puisse se manifester, il faut que les deux sons composants aient comme une existence propre. La production du son fondamental s'explique

Fig. 13.

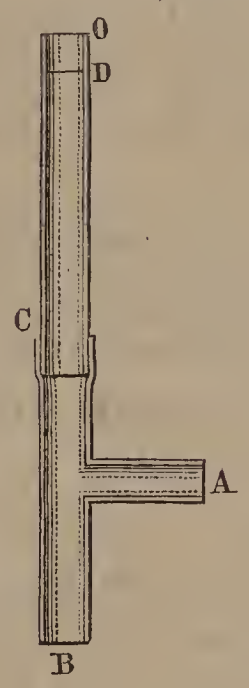


facilement ; il n'en est pas de même du son de la flamme, résultat complexe et de la combustion et du mouvement excité dans la dilatation HP. On peut cependant démontrer directement l'aptitude sonore d'une flamme à produire un son quand l'afflux du gaz comburant par la base de la flamme modifie la vitesse de combustion.

Vibrations propres d'une flamme.

Prenons (*fig.* 14) un tube en T de petit diamètre ABC, en relation par C avec un tube de verre CO de 30^{cm} de longueur, par A avec l'air extérieur, enfin par B avec un

Fig. 14.



gazomètre à hydrogène; plusieurs effets vont pouvoir être obtenus, suivant la rapidité du dégagement du gaz.

1° Le dégagement est faible : alors l'air va être aspiré ([1]) avec abondance et le mélange gazeux enflammé en O donnera lieu à une vive détonation intérieure.

2° Le dégagement augmente. Dans ce cas, une détonation se produit encore, mais moins vive et moins profonde, et la flamme, refoulée jusqu'au voisinage de C, remonte en O puis redescend, et ainsi de suite, effectuant des oscillations espacées et de grande amplitude.

3° On peut diminuer l'amplitude et augmenter le

([1]) Voir *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXXV.

nombre de ces oscillations, en exaltant encore le jet gazeux, et arriver à une limite pour laquelle les apparences deviennent fixes et un son musical est produit. On voit, dans ce cas, une flamme rentrante OD, de 1^{cm} environ, qui donne au miroir tournant un mouvement sinusoïdal très net.

Il est clair que, dans ces circonstances, nous avons affaire comme source sonore à l'antagonisme des deux vitesses d'écoulement et de combustion, dont l'une peut être regardée comme constante, tandis que l'autre éprouve des variations périodiques dues à la périodicité des appels d'air.

Ce sont sans doute et la facilité d'entraînement de l'air et la vitesse propre d'écoulement qui font défaut quand on veut répéter cette expérience avec d'autres gaz que l'hydrogène. On n'obtient, en effet, avec le gaz d'éclairage que des flammes pâles extérieures ou des détonations complètes de O en A. Mais on conçoit qu'un appel d'air suffisamment énergique, comme dans la disposition marquée au paragraphe précédent, accroisse d'une manière suffisante la vitesse descendante de la combustion pour que la flamme possède par là même une aptitude spéciale à vibrer ([1]).

Nous allons voir encore dans le paragraphe suivant des effets de ces vibrations spéciales à la flamme.

Flamme à nœuds.

Si, après avoir obtenu la deuxième octave grave, on augmente encore le jet gazeux, la flamme s'allonge brusquement en une veine qui peut, si la dilatation est

---

([1]) J'ai donné (*loc. cit.*) des expériences directes du refoulement par une flamme d'un jet gazeux, refoulement dû à une cause analogue à celle dont nous invoquons ici l'effet, dans des conditions d'intensité qui forcent à en tenir compte pour l'explication du son produit.

grande, donner, comme nous l'avons fait pressentir, des sons et présenter, comme une veine liquide, des nœuds et des ventres; mais, dans ces conditions, le phénomène manque de fixité et de régularité. Il ne se produit pas, du reste, d'une manière certaine.

Il faut, pour avoir une veine satisfaisante et que l'on puisse étudier à son aise, faire concourir à sa formation les vibrations propres à la flamme et celles qui correspondent au tuyau enveloppe, ou plutôt régulariser les unes par les autres. A cet effet, nous placerons la pince à gaz très près de l'extrémité E du tube du piston, de manière à avoir, pour une dilatation donnée assez faible, une petite flamme qui donne énergiquement le son fondamental; c'est, on le voit, la première place du fractionnement dont nous avons signalé l'existence. En desserrant la pince, on conçoit qu'il puisse être possible, eu égard à la faible résistance, de conserver le son fondamental et de produire en même temps les vibrations propres à la flamme. Aussi n'aurons-nous plus ici de période d'extinction pour un agrandissement de cette dernière, qui présentera une série d'apparences fixes variant et avec le débit et avec la position, dans le tuyau enveloppe, de l'ouverture supérieure du tube à gaz. Le son montera de quelques tons (*fig.* 15 et *fig.* 16) et se maintiendra constant pour une apparence déterminée. Le désordre dans la combustion peut encore réapparaître; on pourra le plus souvent, quoique dans de moins bonnes conditions, obtenir l'octave grave; mais, en exaltant à ce moment le débit, on produira alors une flamme allongée (*fig.* 17) portant des traces très nettes de mouvement vibratoire qui se modifiera facilement, par un léger accroissement de débit, en une longue veine à nœuds occupant toute la longueur du tuyau enveloppe (*fig.* 18) et se rapprochant beaucoup pour le son de celui propre au tuyau ($ré_3$, au lieu de si_2).

On voit à partir de C une série de stries équidistantes,

Fig. 15.

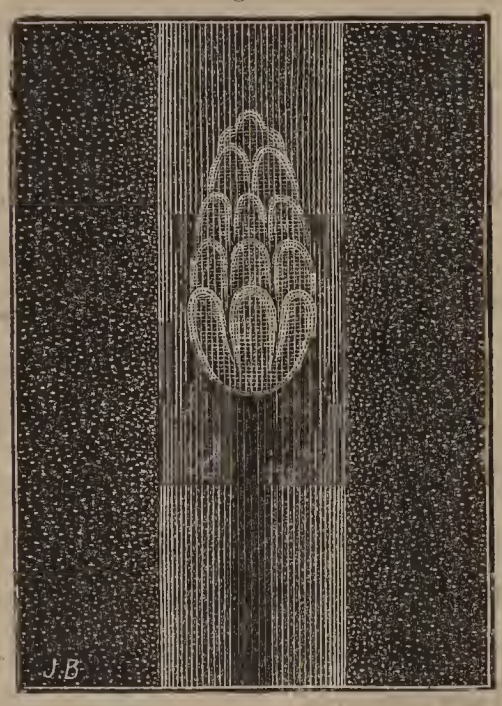
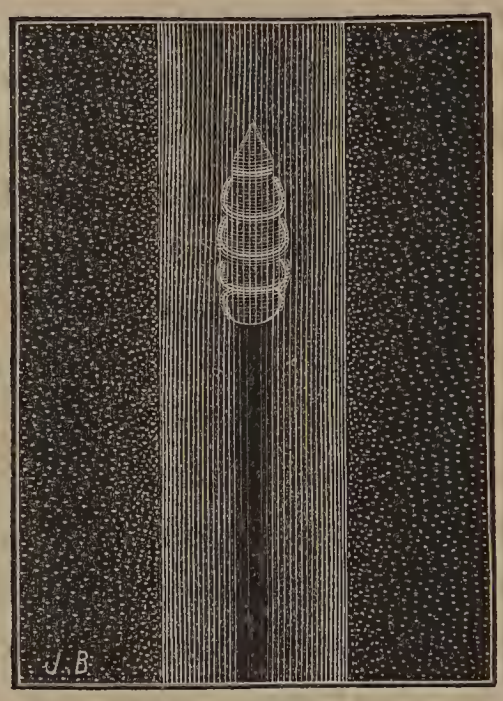
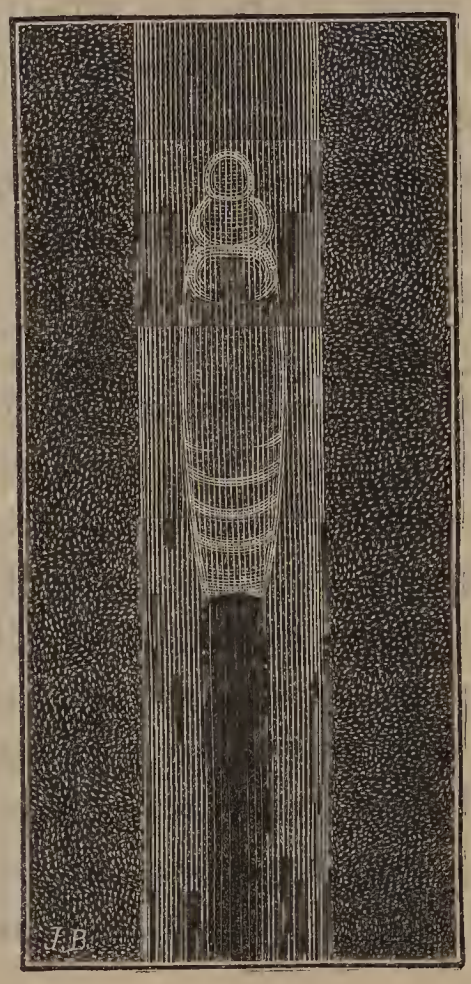


Fig. 16.



correspondant à des régions plus éclairées : ces stries,

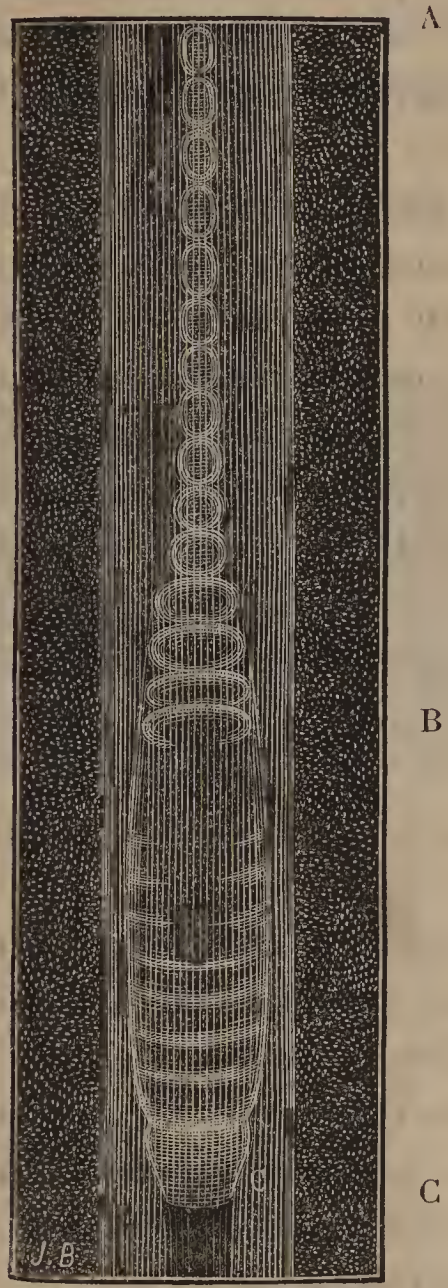
Fig. 17.



très nettes vers la base, le deviennent de moins en moins à

mesure qu'on les considère dans les régions centrales, qui semblent uniformément éblouissantes, puis reparaissent

Fig. 18.



larges d'abord en B pour prendre l'aspect uniforme de B en A, de ventres et de nœuds.

Certaines précautions assureront la réussite de l'expérience.

On devra proscrire les tubes à gaz à minces parois et surtout à extrémité légèrement conique, qui font intervenir trop énergiquement les vibrations propres à la flamme.

On n'emploiera que des tuyaux de 30^{mm} à 32^{mm} de diamètre, longs de 80^{cm} à 100^{cm}, avec des tubes à gaz ayant 30^{cm} de long et un diamètre variant de 8^{mm} à 10^{mm}.

On évitera l'emploi des tuyaux larges qui, en général, ne sont pas droits et qui, grâce à cette circonstance jointe à un tirage peu énergique, donnent à la flamme une grande mollesse.

On disposera enfin le tuyau bien vertical et le tube à gaz bien dans l'axe du tuyau, afin que tout soit bien symétrique tout autour de la flamme. Si le tube à gaz est un peu de côté, les nœuds prennent un aspect hélicoïdal remarquable et la flamme à nœuds se produit pour un moindre débit, parce que la combustion ne se fait pas aussi bien du côté le plus voisin de la paroi. Une moindre quantité de gaz est dès lors suffisante pour éclairer toute la longueur du tuyau.

Particularités relatives à la flamme à nœuds.

Pour élucider les conditions de la formation de la flamme à nœuds, je citerai quelques particularités et quelques expériences qui m'ont paru présenter de l'intérêt :

1° Je n'ai rien remarqué de particulier au milieu du tuyau où doit se produire le nœud relatif au son fondamental, non plus qu'en tel ou tel lieu déterminé au-dessus de l'ouverture du tube à gaz.

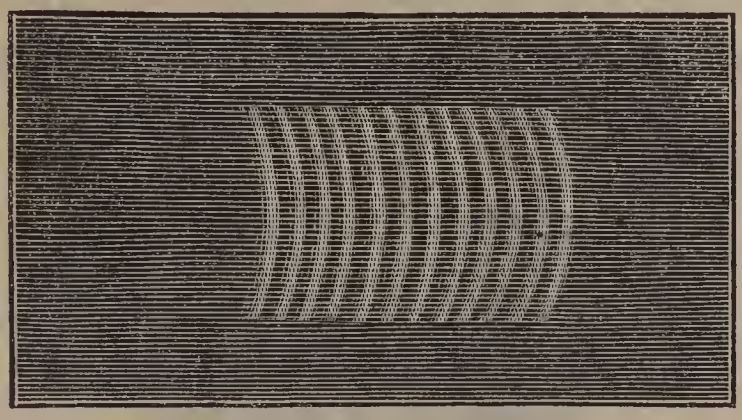
2° Des pulsations existent jusque dans les nœuds extrêmes, comme on peut s'en rendre compte avec le miroir tournant. On peut aussi (analogie avec la veine liquide), en rendant la flamme plus riche en produits carburés au moyen de benzine, obtenir des tracés, dont la *fig.* 19 donne une idée, en passant une feuille de carton blanc au-dessus de l'ouverture du tuyau.

3° Dans certaines circonstances, j'ai pu voir la veine

dépasser de tout un internœud l'ouverture supérieure du tuyau.

4° Les intervalles internodaux semblent, d'une manière générale, d'autant plus grands que le tuyau enveloppe est plus long; mais toute recherche précise à ce sujet perd de son intérêt, par suite de cette circonstance que, pour une portion de longueur constante d'un tuyau, on trouvera plus ou moins de nœuds suivant la position relative

Fig. 19.



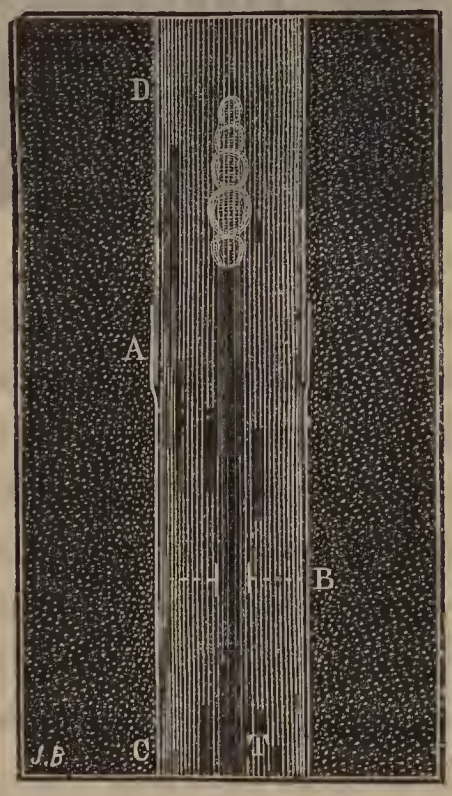
de la flamme. Ainsi le nombre des nœuds augmente quand la base de la flamme s'enfonce dans le tuyau ; la variation peut aller, pour un intervalle de 15^{cm}, successivement de 12 à 15. Le nombre de nœuds diminue, au contraire, quand la base de la flamme se rapproche de l'ouverture inférieure, sans que le son éprouve, bien entendu, une modification sensible. Cette particularité est due sans doute à une variation dans la vitesse de l'appel, qui fait varier l'amplitude des oscillations.

5° En se servant de tuyaux un peu étroits, la flamme à nœuds cesse de se former après un certain temps d'usage, lorsque les parois supérieures sont échauffées, et tout son disparaît pour une grande flamme. Il est possible qu'une compression transversale résultant du trop grand échauffement des parties supérieures nuise au maintien du régime vibratoire

6° J'ai reproduit les nœuds et les ventres de la partie moyenne de la flamme, d'une manière indépendante des vibrations propres à la flamme, par l'emploi d'un harmonica, décrit dans le *Traité d'Acoustique* de M. Lippmann, qui donne des vibrations d'une grande énergie.

Cet harmonica se compose essentiellement d'un tube fait avec une substance quelconque, qui porte vers le quart de sa longueur un grillage sur lequel reposent des charbons ardents. J'ai disposé au centre du grillage un anneau permettant l'introduction d'un long tube de petit diamètre (*fig.* 20), au moyen duquel on promènera une flamme de moyenne grandeur à différents niveaux.

Fig. 20.



ABC est une monture métallique, se dévissant en B où se trouve le grillage;

AD, tube de verre de longueur égale à AC; enfin T, tube à gaz.

Lorsque la flamme est un peu au-dessus du nœud du tuyau, elle prend un aspect très régulier et paraît formée

de nœuds et de ventres (voir *fig.* 20); on peut en obtenir jusqu'à sept ou huit. Une plus grande flamme devient molle et n'affecte plus d'allure vibratoire : on peut admettre ici une succession de dilatations et de compressions en relation avec la vitesse sensiblement constante de la combustion, pour expliquer les apparences qui ne sont plus sensibles pour un jet gazeux trop grand.

Si l'on rapproche la flamme de l'ouverture D, où existe un ventre très puissant, elle se trouve agitée presque comme dans la tempête de notre mode opératoire ordinaire.

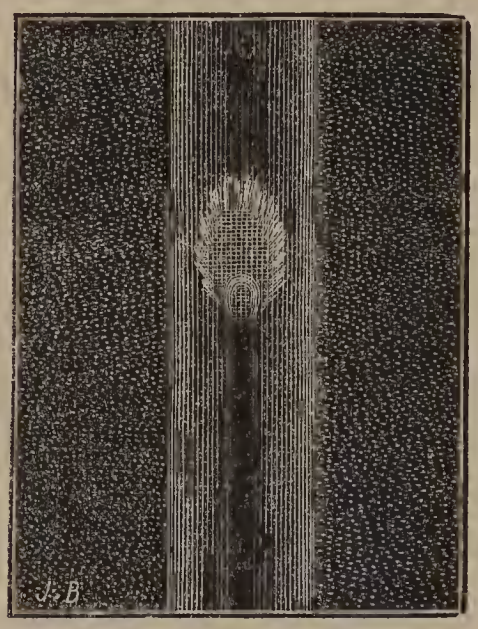
Deux essais ont été faits avec le même harmonica, l'un au moyen d'air chargé de poussières de chlorhydrate d'ammoniaque, l'autre avec le bioxyde d'azote. Cette dernière substance, sur laquelle je comptais beaucoup, parce qu'elle est susceptible par sa combinaison avec l'air de former avec ce gaz un milieu presque analogue à une flamme, ne m'a rien donné. Sans doute que la chaleur de la grille le décomposait en ses éléments, surtout en présence de la substance métallique du tube T. La première substance donne une vibration, mais seulement à l'origine (*fig.* 21); il y a ensuite dispersion longitudinale dans tous les sens.

7° Quelle interprétation tirer de tous ces résultats relatifs à la flamme à nœuds? On doit y voir l'effet de la concordance de mouvements vibratoires du tuyau et de la flamme qui éclaire et rend sensible le mouvement vibratoire qui anime les différentes tranches d'air.

Ce mouvement vibratoire est, du reste, d'une nature exceptionnelle, et le tuyau ne fonctionne plus comme à l'état normal. Quoique le son rendu diffère peu du son fondamental, il n'y a plus de nœud central et le ventre supérieur a un effet pour ainsi dire nul sur la colonne, qui peut, au delà de l'ouverture supérieure, conserver ses propriétés intrinsèques.

L'aspect incliné de la flamme au miroir tournant nous apprend que la combustion a pour origine, à chaque pulsation, l'ouverture même du tube à gaz, et se propage ensuite suivant toute la longueur du tuyau avec la vitesse même qui anime les tranches vibrantes successives, et avec une régularité telle qu'un espace internodal est compris

Fig. 21.



entre deux autres provenant, l'un, de la combustion antérieure, l'autre de la postérieure. De là résulte un mouvement d'écoulement intermittent que produisent les parties basses de la flamme en concordance avec le tuyau, que permettent de suivre les parties hautes, où la combustion est trop peu énergique pour qu'elles deviennent parties agissantes.

Un trop grand débit fait disparaître l'apparence, on le conçoit sans peine, puisque l'effet de la position de la pince devient moins sensible ; en même temps des sons aigus se produisent, beaucoup plus élevés que celui propre à la flamme à nœuds, qui est, comme nous l'avons vu, le son fondamental, si l'on tient compte de la variation de composition du milieu vibrant.

Conclusion.

I. Pour les petites flammes produites à l'extrémité de tubes cylindriques, nous avons montré :

1° Que le tube à gaz d'un harmonica peut agir comme le porte-vent d'un tuyau à anche. Le son se produit si sa longueur est égale à un multiple du λ du son fondamental du tuyau enveloppe. Dans le cas contraire, on n'obtient que le silence.

2° Quand le tube à gaz court est en relation avec une partie dilatée, le son fondamental du tuyau se fait entendre, mais on peut produire ses harmoniques, le premier surtout, soit séparément, soit simultanément, et réaliser des battements, visibles au miroir tournant et perceptibles à l'oreille. Le procédé consiste à augmenter graduellement le volume de la dilatation prise sous forme cylindrique.

3° L'aspect sinusoïdal que présentent les petites et les grandes flammes, observées au miroir tournant, s'explique facilement en tenant compte du mouvement vibratoire et de celui de transport.

II. Pour les flammes plus grandes et pouvant croître de manière à s'élever jusqu'à l'orifice supérieur du tuyau, deux cas principaux sont à distinguer :

1° Les vibrations du système de la dilatation et des tuyaux de conduite agissent seules.

Alors la flamme ne donne plus que des crépitations plus ou moins violentes, suivant le débit et suivant le niveau (tempête de Tyndall), sans son pouvant se déterminer. On peut cependant, pour un moyen débit, réaliser une apparence fixe remarquable, à laquelle correspond très nettement l'octave grave du son fondamental du tuyau, et rendre même sensible la deuxième octave grave, qui correspond, elle aussi, à une figure spéciale de la flamme.

On a, dans les deux cas, affaire à des sons résultants.

2° Les vibrations précédentes coexistent avec les vibrations du tuyau enveloppe.

Après le son fondamental se succèdent alors une série de sons de plus en plus élevés, correspondant chacun à des subdivisions et apparences très régulières de la flamme. Pour un débit assez fort, apparaissent des flammes allongées, à subdivisions transversales très nettes, qui affectent bientôt l'aspect de nœuds et de ventres dont la suite peut atteindre et même dépasser légèrement le niveau supérieur.

III. J'ai fait une étude approfondie des circonstances de la production de la flamme à nœuds, comparable sur bien des points à la veine liquide de Savart.

DÉTERMINATION DES CHALEURS DE COMBUSTION DES CAMPHRES, ACIDES CAMPHORIQUES, BORNÉOLS ET TERPILÉNOLS, AINSI QUE DE QUELQUES SUBSTANCES SE RATTACHANT A CES GROUPES;

PAR M. W. LOUGUININE.

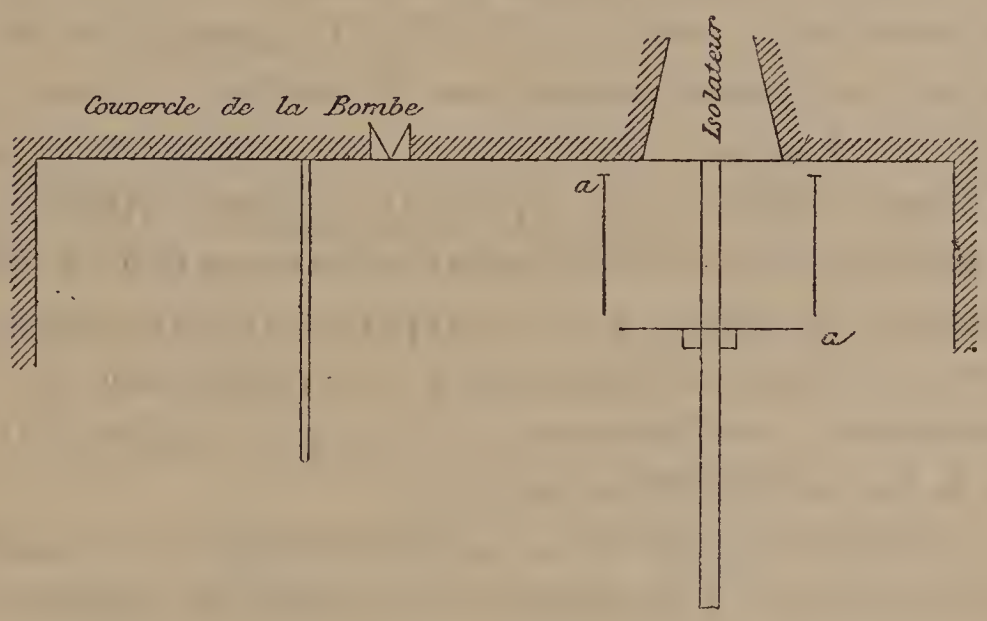
Je me suis proposé, dans ce travail, d'étudier les chaleurs de combustion et de formation de substances dont plusieurs présentent entre elles des relations d'isoméries dites *physiques*. Il y avait, de plus, intérêt à rattacher les chaleurs de combustion du camphre à celles du cymène d'un côté, de trouver d'un autre les chaleurs qui devraient être dégagées dans la fixation de l'hydrogène sur le camphre en vue de sa transformation en bornéol, et sur le bornéol en vue de sa transformation en menthol.

Quelques autres relations chimiques ont pu également

être indiquées à l'aide des recherches actuellement publiées.

Je me suis servi, pour ces expériences, de la bombe calorimétrique de Berthelot, avec laquelle on obtient des résultats plus exacts qu'avec les anciennes méthodes, et avec bien plus de rapidité et de facilité. Une petite modification que j'ai introduite dans la disposition intérieure de la bombe, pour garantir le vernis de l'isolateur, m'a permis d'opérer indéfiniment avec le même isolateur. Cette modification consiste dans l'adoption d'un petit cylindre en platine, ouvert par en haut et fermé par en bas, fixé sur la tige de l'isolateur (*fig.* 1).

Fig. 1.



Le cylindre *aa* ne touche pas le couvercle de la bombe, dont les parois supérieures sont distantes d'à peu près 1^{mm}, et protège l'isolateur contre la flamme qui se produit dans la bombe lors de la combustion de la matière.

Il faut naturellement n'opérer qu'avec des isolateurs dont le vernis est absolument sec, et commencer par enlever l'excès de ce vernis; il est utile, dans ce but, de comprimer dans la bombe de l'air à 25^{atm}. A l'ouverture de la bombe, on trouve autour de l'orifice d'entrée de

l'isolateur dans le couvercle, un bourrelet de vernis qu'on enlève avec un scalpel fin.

La combustion d'un liquide que j'ai étudié a été effectuée très facilement à l'aide d'une méthode dont je parlerai à sa place; enfin l'emploi de pastilles très fines m'a permis d'éviter, dans bien des cas, les taches qui se produisent dans la bombe dans la combustion de certaines substances, quand on emploie des pastilles plus épaisses.

Pour terminer ici les détails se rapportant à l'emploi de la bombe, je dois dire que, dans certains cas (qui du reste ne se rapportent pas au présent travail), quand la substance à comburer contient beaucoup d'oxygène (cas qui s'est présenté pour moi dans des expériences que j'ai faites avec l'acide tricarballylique), la combustion ne peut être exécutée de la manière ordinaire. La gouttelette de fer magnétique fondu, tombant sur la pastille, y creuse une cavité; il y a fusion partielle et non inflammation de la substance. Dans ce cas, je place la matière à étudier sous forme de pastille soigneusement pesée entre deux pastilles très fines, également pesées, préparées avec une substance dont la chaleur de combustion est considérable et a été déterminée avec beaucoup de soin; j'ai employé dans ce but le bornéol du *Dryobalanops*.

La chaleur dégagée dans la combustion de ces pastilles de bornéol sert à enflammer la pastille de matière très oxygénée qui se trouve placée entre elles. Cette méthode est, je le crois, applicable à la combustion des acides très oxygénés, comme les acides oxalique, citrique, etc.

L'expérience faite, on calcule l'effet calorifique total produit, on en déduit la quantité de chaleur produite par la combustion des pastilles de bornéol; la différence représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion de la matière étudiée.

Dans ces expériences, les corrections pour le refroidissement ont été calculées d'après la formule Regnault-

Pfaundler ; les chaleurs de formation des substances étudiées ont été déterminées en prenant la chaleur de combustion de

C.....	94000^{cal}
2H.....	69000^{cal}

Je n'ai pu exécuter ce travail que grâce à la grande obligeance de MM. Berthelot, Haller, Bouchardat, Riban et Jungfleisch, qui ont mis à ma disposition les substances souvent fort rares avec lesquelles j'ai opéré.

Je leur exprime ici ma profonde gratitude pour l'aide qu'ils m'ont gracieusement accordée.

I.

Chaleur de combustion du « camphre droit des Laurinées », purifié et analysé par moi.

J'ai fait avec cette substance 7 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1.....	9231,3
2.....	9219,8
3.....	9216,7
4.....	9216,9
5.....	9225,6
6.....	9217,1
7.....	9248,4
Moyenne.....	9225,1

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,25 pour 100, et pour 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O \text{ solide} + 27\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 9225,1 \times 152 = 1402215^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce corps est $89\,785^{cal}$. La chaleur de combustion du cymène $C^{10}H^{14}$ a été déter-

minée par M. Stohmann, qui l'a trouvée égale à $1\,404\,800^{cal}$ (à pression constante).

La chaleur de combustion du camphre des Laurinées (déterminée à volume constant, ce qui donne un nombre différant peu de celui que l'on obtiendrait à pression constante) est $1\,402\,215^{cal}$. Elle est à peu près identique à celle du cymène; on sait, en effet, que le camphre se transforme facilement, à l'aide de diverses réactions, en cymène.

II.

Chaleur de combustion du « camphre des Matricaires » ($\alpha_D = -41^\circ,6$; p. f., $176^\circ,8$).

J'ai fait avec cette substance 8 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal
1	9302,5
2	9299,8
3	9315,9
4	9274,2
5	9299,7
6	9318,1
7	9309,8
8	9302,4
Moyenne	9302,8

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,31 pour 100. Cette moyenne est supérieure à celle qui correspond au camphre des Laurinées de 0,84 pour 100, ce qui dépasse de beaucoup la limite d'erreur de ces expériences.

Il s'est dégagé dans la combustion de 1^{mol} en grammes de cette substance, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O \text{ solide} + 27\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 9302,8 \times 152 = 1414026^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce camphre est 77974^{cal}.

III.

Chaleur de combustion du « camphre racémique » (p. f., 178°,8).

J'ai fait avec cette substance 5 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal
1	9321,2
2	9276,3
3	9313,5
4	9279,0
5	9303,3
Moyenne	9290,9

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,33 pour 100.

La différence entre les chaleurs de combustion des camphres gauches et du camphre racémique est 0,13 pour 100.

La différence entre les chaleurs de combustion du camphre racémique et du camphre droit est également considérable et égale à 0,71 pour 100.

Nous avons pour la combustion de 1^{mol} en grammes du camphre racémique, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O \text{ solide} + 27\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 9290,9 \times 152 = 1412217^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce camphre est 79783^{cal}.

La précision des expériences et la pureté des substances employées étant à peu près la même pour les trois camphres, je dois me borner à constater, sans arriver à l'expliquer, la différence notable trouvée entre les chaleurs de combustion du camphre droit et du camphre gauche, ainsi que du camphre racémique.

IV.

Chaleur de combustion de l'« acide camphorique droit », purifié et analysé par moi.

J'ai fait avec cette substance 8 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	^{cal}
1	6186,6
2	6201,1
3	6207,8
4	6205,5
5	6210,9
6	6200,7
7	6187,6
8	6222,7
Moyenne	6202,9

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,32 pour 100.

Pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O^4 \text{ solide} + 24\,O \text{ gaz} = 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 6202{,}9 \times 200 = 1240580^{cal}.$$

La différence entre les chaleurs de combustion de l'acide sébacilique $C^{10}H^{18}O$ et de l'acide camphorique droit est $1295668 - 1240580 = 55080^{cal}$; elle correspond à 2H en plus dans l'acide sébacique.

La combustion de ces 2H dégageant 69000^{cal}, on voit que leur fixation sur l'acide camphorique, en vue de sa transformation hypothétique en acide de la formule $C^{10}H^{18}O^4$, devrait être accompagnée d'un dégagement d'à peu près 14000^{cal}. Ce nombre est de beaucoup inférieur à celui qui correspond à la fixation de 2H sur les acides mésaconique, itaconique et citraconique, en vue de leur transformation en acide pyrotartrique (36391^{cal} pour le

premier; 33 908^{cal} pour le deuxième, et 35 195^{cal} pour le troisième), ou à celui qui correspond à la fixation de 2H sur les acides maléique et fumarique, en vue de leur transformation en acide succinique (44 613^{cal} pour le premier et 31 087^{cal} pour le second). On peut en conclure que la fixation de 2H sur l'acide camphorique semble plus difficile à réaliser que sa fixation sur les acides que je viens de citer.

La chaleur de formation de cet acide camphorique est 251 420^{cal}.

V.

Chaleur de combustion de l' « *anhydride camphorique* $C^{10}H^{14}O^{3}$ » (p. f., 187°), *préparé et analysé par moi.*

J'ai fait avec cette substance 5 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1	6820,5
2	6834,3
3	6832,0
4	6817,3
5	6816,6
Moyenne	6824,14

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,15 pour 100.

Nous avons pour la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{14}O^{3}\,\text{solide} + 24\,O\,\text{gaz} = 10\,CO^{2}\,\text{gaz} + 7\,H^{2}O\,\text{liq.} - 6824,14 \times 182 = 1241994^{cal},$$

nombre concordant presque avec celui trouvé pour l'acide camphorique correspondant, 1 240 580^{cal}. Cette correspondance indique que la séparation de $H^{2}O$ de l'acide camphorique, en vue de sa transformation en anhydride, ne doit être accompagnée d'aucun phénomène thermique appréciable : cela explique la grande facilité avec laquelle,

à l'échauffement, l'acide camphorique perd H^2O et se transforme en anhydride.

La chaleur de formation de l'anhydride camphorique est $181\,000^{cal}$.

VI.

Chaleur de combustion de l'« acide camphorique gauche », préparé en partant du camphre des Matricaires (1).

Je ne disposais que d'une quantité très petite de cette substance, qui n'a suffi que pour 2 expériences. Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette matière :

	cal
1	6212,1
2	6233,2
Moyenne	6222,7

Pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O^4 \text{ solide} + 24\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 6\,222{,}7 \times 200 = 1244540^{cal}.$$

La chaleur de formation de cet acide est $247\,460^{cal}$.

VII.

Chaleur de combustion de l'« acide camphorique gauche », provenant du camphre de la Valériane ($\alpha_D = -46^\circ,1$; p. f., $186^\circ,2$).

J'ai fait avec cette substance 5 expériences qui m'ont donné, pour la combustion de 1^{gr} de cette matière :

	cal
1	6209,1
2	6205,7
3	6211,8
4	6211,9
5	6217,9
Moyenne	6211,3

(1) Échantillon préparé par M. Chautard.

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,11 pour 100.

La chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O^4 \text{ solide} + 24\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liq.} - 6211,3 \times 200 = 1242260^{cal}.$$

La chaleur de formation de cet acide est $249\,740^{cal}$.

Les chaleurs de combustion de ces trois acides camphoriques actifs ne diffèrent que fort peu entre elles. La chaleur de combustion de l'échantillon de M. Chautard diffère de celle de l'acide droit de 0,35 pour 100, et l'acide provenant du camphre de la Valériane diffère du même acide de 0,14 pour 100.

VIII.

Chaleur de combustion de l' « acide camphoracémique » (p. f., 204°,8).

L'acide camphoracémique est très difficile à comburer dans la bombe d'une manière nette. Pour éviter la formation de taches noires, il faut le comprimer à l'état de pastilles très fines, le briser en petits fragments et en remplir la capsule.

J'ai fait avec cette substance 6 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1	6248,7
2	6272,9
3	6264,2
4	6271,1
5	6250,2
6	6260,9
Moyenne	6261,3

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,20 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}O^{4}\,\text{solide} + 24\,O\,\text{gaz}$$
$$= 10\,CO^{2}\,\text{gaz} + 8\,H^{2}O\,\text{liq.} - 6261,3 \times 200 = 1252260^{cal}.$$

Ce nombre est supérieur à celui trouvé pour l'acide camphorique droit de 0,93 pour 100 et pour l'acide gauche de la Valériane de 0,80 pour 100, ce qui dépasse de beaucoup les erreurs de ces expériences.

L'acide camphoracémique est formé par la réunion de 1^{mol} d'acide camphorique droit, dont la chaleur de combustion est 1 240 580, et de 1^{mol} d'acide gauche provenant du camphre des Matricaires et dont la chaleur de combustion est 1244540 (¹).

La chaleur de combustion de ces 2^{mol} d'acide qui, réunis, forment l'acide camphoracémique sera 2485120^{cal}. La chaleur de 2^{mol} d'acide camphoracémique a été trouvée de 2504520^{cal}.

Il suit de là que la formation de l'acide camphoracémique, par la combinaison des acides droit et gauche, doit être accompagnée d'une absorption de 19400^{cal}. D'un autre côté, l'on sait que, lors de la formation de l'acide camphoracémique par la combinaison des acides droit et gauche en solution alcoolique, on obtient un dégagement de chaleur. Il y a là une contradiction apparente qui, je le crois, peut être expliquée : dans le cas en question, les acides droit et gauche en solution alcoolique sont réunis pour former l'acide camphoracémique. Ce dernier, beaucoup moins soluble dans l'alcool que les deux acides qui le forment, est précipité de sa solution ; cette précipitation

(¹) Dans la Note sur les chaleurs de combustion des acides camphoriques, parue dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVII, p. 626, la chaleur de combustion a été, par erreur, donnée un peu supérieure à celle indiquée actuellement pour l'acide camphorique gauche de Chautard : $1\,245\,540^{cal}$ au lieu de $1\,244\,540^{cal}$.

doit être accompagnée d'un dégagement de chaleur, qui est probablement la cause de l'élévation de température observée dans la réaction de formation de l'acide camphoracémique.

La chaleur de formation de cet acide est 239740^{cal}.

IX.

Chaleur de combustion du « bornéol provenant du Dryobalanops ».

J'ai étudié cette substance sur deux échantillons, dont l'un donné par M. Berthelot et l'autre par M. Haller.

a. Echantillon donné par M. Berthelot, purifié par deux cristallisations dans l'éther. — J'ai fait avec cette substance 8 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal
1	9490,8
2	9474,2
3	9496,3
4	9485,3
5	9508,4
6	9496,9
7	9494,8
8	9494,8
Moyenne	9492,7

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,20 pour 100.

Nous avons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide} - 9492,7 \times 154 = 1461876^{cal}.$$

b. Échantillon du même bornéol donné par M. Haller. — J'ai fait avec cette substance 7 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal
1	9523,8
2	9522,8
3	9524,0
4	9536,7
5	9543,6
6	9535,2
7	9517,7
Moyenne	9529,0

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,15 pour 100.

Et pour 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28O \text{ gaz}$$
$$= 10CO^2 \text{ gaz} + 9H^2O \text{ liquide} - 9529,0 \times 154 = 1467466^{cal},$$

nombre différant de celui trouvé pour l'échantillon donné par M. Berthelot de 0,38 pour 100.

J'adopte pour la chaleur de combustion de la molécule en grammes de ce bornéol la moyenne des nombres trouvés pour les deux échantillons, c'est-à-dire 1464671^{cal}.

Le bornéol diffère du camphre par 2H en plus.

La différence entre les chaleurs de combustion du bornéol du Dryobalanops et du camphre des Laurinées est 62456^{cal}.

La chaleur de combustion de 2H est 69000^{cal}.

D'où il suit que la chaleur dégagée dans la fixation de 2H sur le camphre, en vue de sa transformation en bornéol, devrait être accompagnée d'un dégagement de 6544^{cal}, quantité peu considérable.

La chaleur de formation du bornéol est 96329^{cal}.

X.

Chaleur de combustion du « camphol de la Valériane » ($\alpha_D = -37^\circ,7$; p. f., $208^\circ,8$), *donné par M. Haller.*

J'ai fait avec cette substance 8 expériences qui m'ont donné, pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} :

	cal
1	9578,7
2	9585,3
3	9551,2
4	9561,0
5	9560,6
6	9560,9
7	9541,9
8	9553,2
Moyenne	9561,6

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,21 pour 100.

Et pour la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide} - 9561,6 \times 154 = 1472486^{cal}.$$

Ce nombre diffère de celui trouvé pour le bornéol du Dryobalanops de 0,53 pour 100.

La chaleur de formation de ce bornéol est 88514^{cal}.

XI.

Chaleur de combustion du « camphol par compensation », donné par M. Haller.

J'ai fait avec cette substance 6 expériences, qui m'ont donné, pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de cette matière :

	cal
1	9565,1
2	9597,0
3	9559,5
4	9563,3
5	9598,8
6	9537,9
Moyenne	9570,3

L'extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,34 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide} - 9570{,}3 \times 154 = 1473826^{cal},$$

nombre qui se confond presque avec celui trouvé pour le camphre de la Valériane, mais diffère de celui indiqué pour le camphre du Dryobalanops de 0,62 pour 100.

La chaleur de formation de ce bornéol est 87174^{cal}.

On voit par ces expériences que l'isomérie dite *physique* n'a pas d'influence appréciable sur les chaleurs de combustion des substances que nous venons d'étudier. Un seul cas semble faire exception : c'est celui de l'acide camphoracémique comparé aux acides droit et gauche, et peut-être, dans une moindre mesure, celui du bornéol du Dryobalanops comparé aux camphols.

Néanmoins, rien de net ne peut être dégagé de ces comparaisons; car dans bien des cas, au contraire, la chaleur de formation d'isoméries à propriétés physiques différentes est à peu près identique.

Dans la combinaison du bornéol droit du Dryobalanops et du camphol gauche de la Valériane, en vue de la fermentation du camphol inactif, il devrait y avoir absorption de 10495^{cal}, fait analogue à celui trouvé dans l'étude de la formation de l'acide camphoracémique déjà cité.

Les bornéols $C^{10}H^{18}O$ diffèrent par 2H en plus des camphres.

Nous avons, pour les différences entre les chaleurs de combustion de ces groupes de corps :

Bornéol Dryobalanops, camphre droit (déjà cité)..	62456^{cal}
Camphol de la valériane gauche, camphre gauche des Matricaires (je n'ai pas étudié le camphre gauche de la Valériane).....	58460
Camphol inactif, camphoracémique.....	61609

Comme on le voit, les différences sont à peu près iden-

tiques et indiquent toutes que la fixation de 2 H sur les différents camphres, en vue de leur transformation en bornéol, n'est accompagnée que d'un faible dégagement de chaleur.

Le menthol $C^{10}H^{20}O$ diffère du bornéol par H^2 en plus.

J'ai trouvé jadis la chaleur de combustion de cette substance (à pression égale) égale à $1\,509\,000^{cal}$.

La différence entre ce nombre et celui trouvé pour le bornéol du Dryobalanops (à volume égal, ce qui influe peu dans ce cas) est égale à $44\,329^{cal}$, c'est-à-dire un nombre moindre que celui dont la chaleur de combustion du bornéol diffère de celle du camphre ($62\,456^{cal}$), ce qui indique que la fixation de 2H sur le bornéol, en vue de sa transformation hypothétique en menthol, est accompagnée d'un dégagement d'à peu près $24\,671^{cal}$, et que la transformation du bornéol en menthol doit être plus facile à exécuter que celle du camphre en bornéol.

Le même fait a lieu pour les autres bornéols que nous avons étudiés.

M. Berthelot a déterminé les chaleurs de combustion d'un hydrocarbure de la formule $C^{10}H^{16}$, qui diffère du bornéol par les éléments de l'eau en moins (1).

	cal
Camphène cristallisé inactif.....	1469200

Les nombres suivants sont moins sûrs, étant empruntés aux anciennes mesures de Favre et Silbermann.

Citrène.....	1490000
Térébenthène liquide.....	1475000

La différence entre les chaleurs de combustion de ces hydrocarbures et celle du bornéol inactif est :

	cal
Camphène cristallisable inactif.....	— 4626
Citrène.....	+16174
Térébenthène liquide.....	— 1179

(1) Ce Recueil, t. X, p. 454. L'ancien térébène est, d'après M. Riban, un mélange de ce camphène avec le cymène.

Il semblerait, d'après ces nombres, qu'une transformation exothermique de ce bornéol en camphène serait possible.

Le passage inverse semblerait devoir réussir surtout avec le citrène, s'il n'y a pas erreur pour les nombres observés.

Je dois à l'obligeance de M. Bouchardat une série de beaux échantillons de divers terpilénols qu'il a préparés en partie à l'aide de méthodes nouvelles. Ces substances présentent des cas d'isoméries physiques entre elles et sont isomères des bornéols, dont elles diffèrent par leur fonction chimique; les bornéols donnent à l'oxydation des aldéhydes (camphres), tandis que les terpilénols ne donnent pas de camphre correspondant.

XII.

Chaleur de combustion du « Terpilénol $C^{10}H^{18}O$ *inactif » cristallisé dans l'éther.*

Produit principal de l'action de l'eau acidulée sur la terpine; p. f., 33°.

J'ai fait avec cette substance 6 expériences qui m'ont donné, pour la combustion de 1^{gr} :

	cal
1	9552,1
2	9549,2
3	9524,2
4	9504,0
5	9538,1
6	9514,8
Moyenne	9530,4

Le nombre le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,28 pour 100.

Et pour la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide} - 9530,4 \times 154 = 1467682^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce corps est 93318^{cal}.

Les expériences avec ce terpilénol, ainsi qu'avec les autres terpilénols dont le point de fusion est voisin de 33°, doivent être faites à température aussi basse que possible, par exemple à 8° ou 10°, car à 14° déjà il se produit un certain ramollissement de la matière qui influe légèrement sur la chaleur de combustion.

XIII.

Chaleur de combustion de l' « hydrate de caoutchine » (p. f., vers 33°).

Cette substance a été obtenue par l'action à 100° de l'acide acétique cristallisable sur la caoutchine $C^{10}H^{16}$.

Le produit de cette réaction est saponifié par la potasse alcoolique à 100° et purifié par cristallisation de surfusion, ce qui exige beaucoup de temps.

J'ai fait avec cette substance 7 expériences et obtenu pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} :

	cal
1	9582,9
2	9556,3
3	9583,3
4	9550,1
5	9586,7
6	9599,9
7	9591,5
Moyenne	9578,7

Le nombre extrême diffère de cette moyenne de 0,30 pour 100.

Et pour 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide} - 9578,7 \times 154 = 1475120^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce corps est 85880^{cal}.

XIV.

Chaleur de combustion du « terpilénol actif » ($\alpha_D = -80°$).

Cette substance est produite par l'action de l'acide formique sur l'essence de térébenthine française à froid. La combinaison ainsi formée est saponifiée par la potasse alcoolique à 100°.

J'ai fait avec cette substance 7 expériences et obtenu pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} :

	cal
1	9603,4
2	9607,2
3	9584,2
4	9617,1
5	9596,0
6	9586,8
7	9590,3
Moyenne	9597,9

Le nombre extrême diffère de cette moyenne de 0,14 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liq.} - 9597,9 \times 154 = 1478077^{cal}.$$

La chaleur de formation de cette substance est 82923^{cal}.

XV.

Chaleur de combustion du « terpilénol actif » ($\alpha_D = -80°$).

Obtenu en faisant agir à 100° l'acide acétique cristallisable sur l'essence de térébenthine française, après quoi le produit est saponifié à 100° par la potasse alcoolique.

J'ai fait avec cette substance 6 expériences et obtenu pour

la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de matière :

	cal
1	9595,6
2	9559,7
3	9574,1
4	9589,1
5	9564,7
6	9567,8
Moyenne	9575,2

Le nombre extrême diffère de cette moyenne de 0,21 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz} = 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liq.} - 9575,2 \times 154 = 1474581^{ca}.$$

La chaleur de formation de ce terpilénol est 86419^{cal}.

Ces quatre terpilénols doivent avoir une constitution analogue; ils donnent tous avec HCl un dichlorhydrate suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O + 2\,HCl = C^{10}H^{16}\,2\,HCl + H^2O.$$

Les chaleurs de combustion des deux terpilénols inactifs diffèrent entre eux d'une manière assez notable : de 0,50 pour 100.

Quant aux terpilénols actifs provenant du formiate et de l'acétate, qui semblent être identiques (ils ont le même pouvoir rotatoire), leur chaleur de combustion ne diffère que de 0,24 pour 100.

XVI.

Chaleur de combustion du « bornéol synthétique » (α_D voisin de — 22°).

Obtenu en faisant agir l'acide acétique cristallisable à 200°, durant douze heures, sur l'essence de térébenthine

française; l'acétate formé et saponifié par la potasse alcoolique à 100°; point de fusion 33°.

La structure de ce bornéol diffère de celle des terpilénols précédents.

J'ai fait avec cette substance 8 expériences et j'ai obtenu pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de matière :

	cal
1	9547,3
2	9577,0
3	6549,6
4	9545,6
5	9541,2
6	9555,3
7	9530,6
8	9561,6
Moyenne	9551,0

Le nombre extrême diffère de cette moyenne de 0,27 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liq.} - 9551,0 \times 154 = 1470854^{cal}.$$

La chaleur de formation de cette substance est $90\,146^{cal}$.

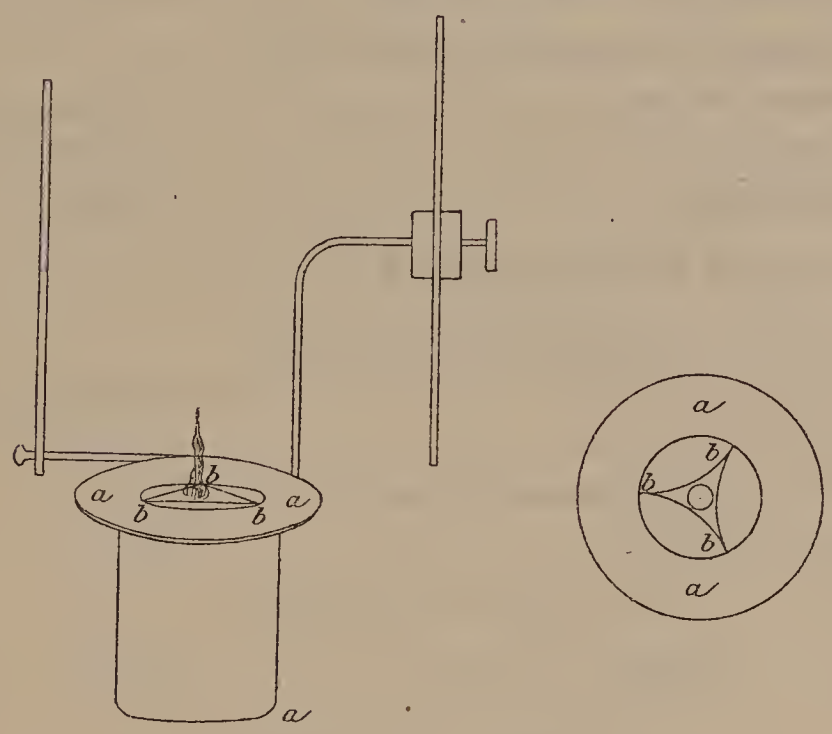
XVII.

Chaleur de combustion du « terpane de l'Eucalyptus » ou « eucalyptol liquide » (p. éb., 175°).

C'est un produit naturel formant la majeure partie de l'essence de l'Eucalyptus. La combustion de ce liquide s'est effectuée très facilement dans des conditions qui sont, je crois, applicables à tous les liquides dont le point d'ébullition n'est pas trop bas. Le liquide était introduit dans un petit cylindre en platine à bords plats, profond de 10^{mm} à 12^{mm} et d'un diamètre d'à peu près 6^{mm} (*fig.* 2) *aa*.

Ce cylindre, avec le liquide qu'il contenait, était placé dans une capsule en verre, à couvercle rodé, et pesé avec cette capsule pour éviter les pertes de liquide par évaporation durant les pesées; le cylindre était muni d'un petit triangle *b* en fil de platine, qui était pesé avec lui. La pesée faite, on introduit dans le liquide une petite mèche

Fig. 2.



en amiante très fine, qui est soutenue par le triangle. La mèche est également pesée, après quoi le cylindre en platine est fixé par ses bords plats dans l'anneau qui le supporte : un fil de platine très fin *cc* fait communiquer la tige de l'isolateur avec la tige reliée au couvercle de la bombe; ce fil traverse la mèche d'amiante. Lors de l'expérience, ce fil est chauffé à blanc par le courant galvanique qui passe de l'isolateur au couvercle de la boîte, et sert à enflammer le liquide; la combustion se fait très régulièrement sans laisser de trace appréciable de résidu dans le petit cylindre de platine, comme on s'en assure en le pesant après l'expérience. Dans ces conditions, la combustion de $0^{gr},3$ de substance dure à peu près trois minutes et demie, un peu plus que celle d'un corps solide.

Je cite quelques pesées du cylindre avant et après la combustion, pour montrer que le résidu qui y reste quelquefois est absolument négligeable.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DE L'EUCALYPTOL.

Première expérience.

Pesées avant la combustion :

Godet de verre contenant le cylindre de platine avec triangle.....	+ 30,7829 (tare)
Même avec liquide.....	+ 30,4534 (tare)
Poids du liquide.....	0,3295

Pesées après la combustion :

Godet de verre contenant le cylindre de platine avec triangle.....	+30,7823 (tare)
Il est resté dans le godet.....	+ 0,0006^{gr} de résidu
c'est-à-dire $\frac{6}{3295}$ de la matière employée, à peu près pour 100	0,02

Deuxième expérience.

Résidu pour 100..... 0,015

Troisième expérience.

Résidu pour 100..... 0,006

Quatrième expérience.

Résidu pour 100..... 0

Cinquième expérience.

Résidu pour 100..... 0,008

Sixième expérience.

Résidu pour 100..... 0,02

Septième expérience.

Résidu pour 100..... 0,011

Huitième expérience.

Résidu pour 100..... 0,006

Je ne sais si les résultats seraient aussi satisfaisants avec

d'autres liquides que celui que j'ai comburé; il n'y a pas de raison de croire qu'il en soit autrement, du moins si les liquides ne sont pas trop visqueux.

Dans le calcul des expériences exécutées dans ces conditions avec les liquides, on n'a à tenir compte comme correction (en dehors de la chaleur dégagée par la formation d'une petite quantité d'acide nitrique dans la bombe) que de la chaleur dégagée par le petit fil de platine chauffé à blanc par le courant galvanique; le poids de ce fil est insignifiant, sa chaleur spécifique est 0,03. Cette correction est infiniment moins grande que celle qui correspond à la transformation en fer magnétique des spirales de fer dont on se sert pour l'allumage des corps solides.

J'ai fait avec ce liquide 8 expériences et obtenu pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1	9494,9
2	9500,4
3	9479,3
4	9506,7
5	9464,6
6	9454,4
7	9497,4
8	9452,4
Moyenne	9481,3

Le nombre extrême le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,31 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liq.} - 9481,3 \times 154 = 1460120^{cal}.$$

La chaleur de formation de ce corps est $100\,880^{cal}$.

La chaleur de combustion du terpane est de beaucoup inférieure à celle des terpilénols inactifs et actifs, ainsi qu'à celle du bornéol synthétique, ce qui fait supposer

que sa structure moléculaire est absolument différente de celle de ces diverses substances.

Dans le cas des terpilénols, comme dans celui des bornéols, des camphres et des acides camphoriques, on n'aperçoit pas nettement l'influence de l'isomérie physique sur les chaleurs de combustion.

Les chaleurs de combustion du terpilénol inactif et de l'hydrure de caoutchine, également inactif, diffèrent, comme nous l'avons vu, de 0,50 pour 100, ce qui est beaucoup pour deux substances aussi rapprochées. En revanche, comme nous l'avons déjà indiqué, les deux terpilénols actifs ont une chaleur de combustion presque identique; celle du bornéol synthétique de M. Bouchardat se rapproche beaucoup de la chaleur de combustion trouvée pour le camphol inactif par compensation.

En dehors de toutes ces substances, qui ont la même formule $C^{10}H^{18}O$, j'en ai étudié deux autres qui se rattachent au même groupe de corps, quoique d'une manière éloignée.

XVIII.

Chaleur de combustion de l' « hydrate de terpine $C^{10}H^{16}, 2H^2O + H^2O$ ».

J'ai fait avec cette substance 5 expériences et obtenu pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1	7614,0
2	7636,0
3	7614,4
4	7627,5
5	7642,8
Moyenne	7626,9

Le nombre le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,21 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol}

en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{22}O^3 \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 11\,H^2O \text{ liq} - 7626,9 \times 190 = 1449111^{cal}.$$

La chaleur de formation de cette substance est 249889^{cal}.

XIX.

Chaleur de combustion de la « terpine anhydre $C^{10}H^{16}, 2H^2O$ » distillée.

Échantillon donné par M. Bouchardat.

Pour éviter qu'il se produise des taches dans la bombe, il faut comburer cette substance à l'état de pastilles extrêmement fines, brisées en petits fragments.

J'ai fait avec cette substance 7 expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de matière comburée :

	cal
1	8437,2
2	8466,0
3	8480,6
4	8441,2
5	8436,7
6	8464,2
7	8463,6
Moyenne	8455,6

Le nombre le plus éloigné de cette moyenne en diffère de 0,30 pour 100.

Et pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{mol} en grammes, suivant l'équation

$$C^{10}H^{16}\,2H^2O \text{ solide} + 28\,O \text{ gaz}$$
$$= 10\,CO^2 \text{ gaz} + 10\,H^2O \text{ liq.} - 8455,6 \times 172 = 1454363^{cal}.$$

La chaleur de formation de cette substance est 175637^{cal}.

La chaleur de combustion de la terpine anhydre est supérieure à celle de l'hydrate de terpine de 5252^{cal}, d'où il suit qu'il y a absorption de cette quantité de chaleur lors de l'adjonction de cette dernière molécule de H^2O à la terpine anhydre $C^{10}H^{16}, 2H^2O$.

Ceci explique la grande facilité avec laquelle l'hydrate de terpine perd sa dernière molécule d'eau pour se transformer en terpine anhydre.

Favre et Silbermann ont trouvé pour la chaleur de combustion du térébenthène $C^{10}H^{16}$ 1 475 000^{cal} (à pression constante), nombre supérieur à celui que j'ai obtenu pour la chaleur de combustion de l'hydrate de terpine (à volume constant) de 25 889^{cal}. En admettant le nombre trouvé par Favre et Silbermann, on est amené à la conclusion qu'il y a dégagement d'à peu près 26 000^{cal}, lors de la fixation de ces 3^{mol} de H^2O sur le térébenthène. Ce dégagement de chaleur nous permet de nous rendre compte de la grande facilité avec laquelle 3 H^2O sont fixées sur le térébenthène, réaction qui, comme on le sait, se produit à la longue au simple contact du térébenthène et de l'eau.

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET LES CHALEURS DE FORMATION DE L'ISODIBUTYLÈNE ET DE L'ISOTRIBUTYLÈNE;

PAR M. H. MALBOT.

M. Gentil et moi, nous avons obtenu les différents isopolybutylènes, jusqu'à un ordre très élevé, en chauffant l'alcool isobutylique avec du chlorure de zinc, en présence d'une faible proportion de chlorure d'isobutyle [1].

Les portions de tête de ces carbures, rectifiées plusieurs fois dans le vide, avec un appareil Le Bel à 32 boules, ont fourni :

Dibutylène, distillant à 110°-113° sous la pression de 768^{mm}	500^{cc}
Tributylène, distillant à 178°-181° sous la pression de 768^{mm}	450^{cc}

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 mai 1889.

La densité de vapeur du dibutylène, vers 180°, coïncide avec la valeur théorique 3,88; celle du tributylène, vers 440°, coïncide avec la moitié de la valeur théorique.

Ces deux carbures, traités par le chlore dans une chambre rigoureusement noire, et maintenus à —12°, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, ont donné différents produits substitués définis, en particulier le chlorure de dibutylène chloré $C^8H^{15}Cl.Cl^2$ et le chlorure de tributylène dichloré $C^{12}H^{22}Cl^2.Cl^2$. La composition de ces dérivés a été établie par l'analyse totale de leurs éléments. D'ailleurs, l'analyse des carbures libres répondait exactement à la composition C^nH^{2n}. Les deux carbures présentaient donc toutes les garanties désirables de pureté.

J'ai pris la chaleur de combustion de ces carbures avec le calorimètre de M. Berthelot et par la méthode ordinaire, c'est-à-dire à pression constante. J'ai effectué un grand nombre de déterminations très concordantes, et j'extrais les résultats de dix d'entre elles pour chaque carbure :

	C^8H^{16}.	$C^{12}H^{24}$.
	cal	cal
Chaleurs de combustion.	1252,1	1857,3
	1256,2	1854,4
	1257,2	1857,3
	1251,7	1861,2
	1259,7	1860,4
	1249,0	1861,3
	1255,7	1858,7
	1247,9	1860,6
	1248,4	1861,2
	1246,7	1856,7
Moyennes.....	1252,5	1858,9
Chaleurs de formation à partir de C diamant...	51,5	97,1

Les valeurs trouvées pour les chaleurs de combustion de chaque carbure sont peu différentes, et la moyenne coïncide avec plusieurs d'entre elles; il est donc légitime de croire que ces valeurs sont connues avec une précision suffisante.

En ce qui concerne les chaleurs de formation, la précision est loin d'être aussi grande, puisque les chaleurs de formation sont très petites par rapport aux chaleurs de combustion, dont elles sont déduites par le calcul. Néanmoins il est possible, en discutant les conditions de l'expérience, de reconnaître le sens de l'erreur.

Évaluation du poids de la matière. — Je me suis servi d'un poids de matière assez faible, $0^{gr},215$ à $0^{gr},230$; mais je me suis efforcé de l'évaluer rigoureusement, suivant en cela la méthode de M. Berthelot. On sait, en effet, que M. Berthelot, en effectuant les combustions des gaz dans sa bombe calorimétrique, opérait généralement sur un poids de matière compris entre $0^{gr},1$ et $0^{gr},2$; mais, comme la combustion était *complète,* le poids de matière était connu avec toute la précision désirable, soit par une pesée directe, soit par la pesée de l'acide carbonique produit. L'une des deux valeurs servait de contrôle à l'autre, et la moyenne coïncidait sensiblement avec chacune d'elles. Autrefois Favre et Silbermann s'en rapportaient, d'ordinaire, à la pesée de l'acide carbonique seulement; ils opéraient sur plusieurs grammes de matière et, comme ils avaient reconnu qu'il y avait formation d'oxyde de carbone et d'autres produits de combustion incomplète, ils en tenaient compte par une combustion auxiliaire. Mais, dans ces conditions, l'expérience est très compliquée et la correction est beaucoup trop grande pour ne pas nuire à la précision des mesures. Si, au contraire, on réussit à l'annuler, on obtient toute la précision désirable en opérant sur peu de matière. C'est la condition que j'ai réalisée dans mes expériences. J'ai constaté qu'il n'y avait pas formation d'oxyde de carbone, et j'attribue ce résultat à la facilité que j'avais d'employer l'oxygène pur, en grand excès par rapport à la matière combustible.

J'ai comparé le poids de matière évalué d'après la pesée de l'acide carbonique à celui qui résultait d'une pesée directe. J'ai toujours rencontré une différence, comme on

devait s'y attendre, dans la méthode à pression constante. Voici quelques nombres :

Dibutylène.

	gr	gr	gr	gr	gr
Par pesée directe...	0,230	0,222	0,227	0,224	0,225
Par pesée de l'acide carbonique.....	0,2226	0,2146	0,2159	0,2146	0,2126
Différences.....	0,0074	0,0074	0,0111	0,0094	0,0124

Tributylène.

Par pesée directe....	0,236	0,229	0,226	0,233	0,234
Par pesée de l'acide carbonique.....	0,2277	0,226	0,2233	0,229	0,2302
Différences.....	0,0083	0,003	0,0027	0,004	0,0038

On voit tout de suite que les différences sont plus grandes avec le dibutylène, qui est le plus volatil des deux carbures. Il est facile de s'en rendre compte : au moment où la combustion est terminée, la mèche de la lampe est encore imprégnée d'un peu de liquide à sa base, et ce liquide, en s'élevant par capillarité, se vaporise au contact des portions supérieures de la mèche et de la lampe, qui sont encore très chaudes. La vaporisation continue à la température ordinaire; mais on conçoit que, peu après l'extinction, elle soit plus considérable. Aussi, après avoir constaté l'absence d'oxyde de carbone, ai-je cru devoir attribuer uniquement les différences signalées plus haut à la volatilisation des liquides [1].

Les vapeurs de ces liquides sont d'ailleurs retenues dans le tube à ponce sulfurique; voilà pourquoi le gaz qui, au sortir des tubes absorbants, passe sur une colonne d'oxyde de cuivre, au rouge, ne m'a pas fourni d'acide carbonique. L'absorption du dibutylène, à l'entrée du tube à ponce sulfurique, est rapidement manifeste; il se forme un anneau d'abord jaune pâle, qui devient rosé, puis brun et enfin noir, au bout de plusieurs jours. Avec le tributy-

[1] J'ai d'ailleurs fait une étude directe de la perte par volatilisation au moment de l'extinction.

lène, la ponce sulfurique ne commence à se colorer qu'après un grand nombre de combustions, parce que les vapeurs entraînées sont en très petite quantité.

En résumé, dans ces expériences, le poids de matière brûlée me paraît devoir être évalué avec la précision désirable en le calculant d'après le poids de l'acide carbonique formé.

Durée de la combustion. — On sait que l'un des grands avantages que procure l'usage de la bombe calorimétrique de M. Berthelot consiste dans l'instantanéité de la combustion, instantanéité qui permet d'obtenir très rapidement le maximum thermique et d'évaluer rigoureusement la correction du refroidissement. J'ai essayé de me rapprocher le plus possible de ces conditions favorables, en limitant la durée de la combustion à deux ou trois minutes par une disposition convenable de la mèche et de la lampe. Avec le tributylène, il faut une lampe plus courte et une mèche bien plus fournie qu'avec le dibutylène. La mèche était introduite dans la lampe au moment de placer celle-ci dans la chambre à combustion. L'inflammation du liquide était produite par une petite spirale de platine rougie par un courant électrique. L'élévation de température produite par la combustion était voisine de 3°,30. Elle était connue à $\frac{1}{200}$, à l'aide du thermomètre calorimétrique de M. Berthelot. Le refroidissement était étudié directement, comme l'indique M. Berthelot; sa vitesse était d'ailleurs petite, ce qui assure l'exactitude des mesures.

Conclusion. — Il résulte du mode d'évaluation que j'ai adopté pour le poids de la matière brûlée que les valeurs que j'ai consignées pour les chaleurs de combustion de l'isodibutylène et de l'isotributylène sont les plus grandes qu'on puisse assigner dans mes expériences.

J'ai trouvé dans certaines déterminations (que j'ai écartées d'ailleurs) des valeurs un peu plus faibles; mais il y avait là une erreur due au passage d'un peu de vapeur d'eau dans le tube destiné à recueillir l'acide carbonique. Ces déterminations présentaient cette circonstance singu-

lière que le poids de matière, déduit du poids de l'acide carbonique, coïncidait à très peu près, ou même exactement, avec l'évaluation directe. Une coïncidence si parfaite ne doit pas faire illusion quand on opère, à pression constante, avec des liquides un peu volatils. C'est l'indice certain d'une erreur. J'ai mis l'erreur en évidence en faisant usage de grands tubes absorbants séparés par des témoins, et je retrouvai les résultats primitifs. Dans la suite, je conservai cette disposition, qui avertit constamment, dans une longue série de déterminations, du degré de confiance qu'on doit accorder aux appareils.

En définitive, je crois pouvoir affirmer que l'erreur faite sur les chaleurs de combustion consignées dans ce travail doit être par excès. L'erreur qui en résulte pour les chaleurs de formation doit donc être par défaut. Ces chaleurs de formation sont plus élevées qu'on n'aurait pu s'y attendre, par comparaison avec la série amylénique. Cependant il ne faut pas en être surpris, car M. Berthelot a fait remarquer que les chaleurs de formation de l'éthylène — 15,4 et du propylène — 18,3 sont très voisines [1].

SUR LA VITESSE DE TRANSFORMATION DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE ;

PAR M. PAUL SABATIER.

INTRODUCTION.

Les dissolutions d'acide métaphosphorique se transforment spontanément, d'autant plus vite que la température est plus haute : il suffit de quelques instants d'ébullition pour les changer à peu près complètement en acide

[1] *Sur la chaleur de combustion et la chaleur de formation des principaux gaz hydrocarbonés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 185 et 186).

orthophosphorique, reconnaissable par le précipité jaune qu'il fournit avec le nitrate d'argent, après saturation convenable par un alcali.

On est très mal fixé sur les phases de cette transformation, et même sur sa vraie nature. D'après Berzélius, il se produirait successivement de l'acide pyrophosphorique, puis de l'acide orthophosphorique. D'après Graham, au contraire, ce dernier acide prend naissance tout de suite.

En mesurant dans le calorimètre la chaleur de neutralisation par la soude des solutions d'acide métaphosphorique, prises à des états variés, M. Thomsen a cru pouvoir conclure, comme Berzélius, à la production transitoire de l'acide pyrophosphorique. Aux liqueurs métaphosphoriques, faiblement transformées, mais dont il ignorait absolument le véritable état, il ajoutait des équivalents successifs de soude. Le premier fournissait toujours des quantités de chaleur voisines de $14^{Cal},5$. Un deuxième équivalent ajouté au liquide était plus que suffisant pour saturer les fonctions acides qui restent aux petites doses d'acides pyro- et orthophosphorique. Un troisième ne dégageait rien; mais, dans ces conditions, on ne peut en tirer aucune conclusion relative à la formation préalable de l'acide pyrophosphorique bibasique. Dans les expériences citées par M. Thomsen, rien n'autorise à déduire cette conséquence.

Au contraire, mes propres recherches m'ont conduit à penser, comme Graham, que l'acide métaphosphorique dissous passe immédiatement à l'état d'acide orthophosphorique. Il paraît toutefois se produire réellement, dans certains cas, une certaine dose d'acide pyrophosphorique, *pendant qu'on dissout dans l'eau l'acide vitreux;* mais cet acide ne se transforme qu'avec une lenteur excessive à la température ordinaire, et demeure à peu près invariable à zéro. Sa présence n'a pu apporter dans l'étude de la transformation normale en acide tribasique aucune perturbation appréciable.

Je compte revenir sur ce sujet, pour en préciser les conditions et étudier aussi la vitesse propre de transformation de l'acide pyrophosphorique.

L'étude de la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique présente un intérêt tout particulier : c'est un exemple de *réaction totale réalisée en système homogène.*

PRINCIPE DE LA MÉTHODE SUIVIE.

L'acide métaphosphorique possède une fonction unique d'acide fort, qui peut être manifestée par tous les indicateurs alcalimétriques (*orangé* 3, *phtaléine du phénol*, tournesol, *bleu C. 4 B.*).

L'acide pyrophosphorique, qui peut coexister avec l'acide méta, possède deux fonctions acides : la première, forte, sensiblement égale à celle de l'acide méta, et indiquée comme elle par tous les réactifs colorés d'alcalimétrie; la deuxième, moyenne, n'est plus manifestée par l'orangé 3, mais est marquée à l'égal de la première par la phtaléine.

L'acide orthophosphorique (qui prend naissance par la transformation des dissolutions d'acide métaphosphorique) possède trois fonctions acides : l'une, forte, semblable à celle de l'acide méta et à la première de l'acide pyro, accusée par l'orangé 3; la seconde, moyenne, identique à la deuxième de l'acide pyro, indiquée par la phtaléine; la troisième, faible, qui n'est plus visible ni à l'orangé ni à la phtaléine, et peut être seulement marquée qualitativement par le bleu C. 4 B.

La dissolution initiale d'acide métaphosphorique conserve pendant toute la durée de la transformation un titre acide h invariable vis-à-vis de l'*orangé* 3.

Par rapport à la phtaléine, le titre φ croît avec le temps; cet accroissement marque l'introduction progressive de la deuxième fonction acide, et fournit à chaque instant une mesure de la réaction. Quand celle-ci est terminée, φ atteint une valeur limite l qui est sensiblement égale à $2h$. A chaque instant, la dose y d'acide métaphosphorique qui

reste à transformer est mesurée par la différence $l - \varphi$ ou $2h - \varphi$.

Ainsi, au début d'une expérience, 5^{cc} de liqueur acide exigeaient :

	Liqueur de potasse.
A l'orangé 3.....	$17^{cc},4$
A la phtaléine.....	$24^{cc},9$

Au bout de trois jours de chauffe à $31^{\circ},5$, il fallait :

A l'orangé 3.....	$17^{cc},4$ (valeur initiale)
A la phtaléine....	$35^{cc},0$

c'est-à-dire sensiblement le double : la limite se trouvait atteinte.

Si la liqueur contient simultanément les trois acides, la différence $(\varphi - h)$ mesure la somme des doses d'acide *ortho* et *pyro*. Quand la transformation de l'acide méta est accomplie entièrement, cette somme est mesurée par h.

Malheureusement, je n'ai pu jusqu'à présent trouver une méthode analytique satisfaisante capable de doser avec quelque précision un mélange d'acides ortho et pyro. L'étude thermique des liqueurs, en présence d'un excès d'une dissolution de soude peut, il est vrai, résoudre la question ; mais c'est un procédé d'une application délicate et qui exige, en outre, qu'on possède une grande quantité de matière, ce qui l'exclut de la pratique habituelle.

Qualitativement, on peut assez bien reconnaître la présence de l'acide pyrophosphorique dans une solution d'acide ordinaire, en profitant de l'insolubilité *relative* du pyrophosphate d'argent dans l'acide acétique : la liqueur, saturée à la phtaléine par de la potasse ou de la soude, est additionnée d'un excès d'acide acétique, puis de nitrate d'argent ; la formation d'un précipité blanc indique l'acide pyrophosphorique.

Je poursuis actuellement des recherches sur la séparation de ces deux acides.

PRÉPARATION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.

Les solutions d'acide métaphosphorique ont été obtenues habituellement à partir de l'acide métaphosphorique préparé au rouge par déshydratation de l'acide orthophosphorique. Les cristaux d'acide phosphorique pur sont chauffés graduellement, dans un grand creuset de platine, au-dessus d'un bec de Bunsen : on chauffe d'abord modérément la masse incolore fondue, puis plus fort quand la plus grande partie de l'eau a été chassée. On atteint le rouge brillant, que l'on maintient pendant dix minutes. Des vapeurs acides abondantes se dégagent du liquide incandescent, où les bulles ont à peu près cessé de se former. On enlève du feu et, avant le refroidissement complet, on porte le creuset dans un exsiccateur. L'acide métaphosphorique est ainsi obtenu sous la forme d'un verre transparent incolore un peu mou, adhérant fortement aux parois du creuset : sa composition est bien représentée par la formule PhO^3H.

Particularités de la dissolution de l'acide vitreux. — L'acide vitreux ainsi préparé fixe l'humidité de l'air et, si on le maintient dans une atmosphère humide, finit par se résoudre en un liquide sirupeux, à peu près entièrement formé d'acide orthophosphorique : la transformation a lieu en même temps que la déliquescence.

Pour former les liqueurs destinées à l'étude, il faut opérer la dissolution à une température aussi basse que possible ; car nous savons que la chaleur accélère beaucoup le changement en acide ordinaire. Nous plaçons l'acide vitreux, avec le creuset de platine qui le contient, dans un volume convenable d'eau refroidie à zéro et maintenue par un bain de glace au voisinage de cette température.

La dissolution ne se produit que lentement, et elle donne lieu à des phénomènes assez singuliers. La surface décrépite vivement, en projetant au sein du liquide de petites parcelles gélatineuses qui ne se dissolvent qu'à

la longue. Ces petites explosions continuent à avoir lieu pendant quelque temps si l'on retire de l'eau la masse humectée et devenue beaucoup plus molle. Berzélius avait déjà signalé cette particularité curieuse. J'ai essayé d'en préciser les conditions.

Dans l'eau pure, à la température ordinaire, le chant (avec la décrépitation qu'il indique) se poursuit toujours, de plus en plus faible, pendant toute la durée de la dissolution de l'acide. Il est d'autant plus énergique que la calcination a été pratiquée à une température plus haute et prolongée plus longtemps. A 40°, il a lieu de même; à 48°, on constate un affaiblissement marqué. A 60°, le phénomène cesse complètement, mais alors la dissolution intervient promptement, accompagnée d'une transformation rapide.

Si, dans le creuset qui contient l'acide vitreux, on verse quelques gouttes d'eau, le chant se produit aussitôt; mais il s'arrête quand l'eau qui baigne la surface est chargée d'une quantité suffisante d'acide. Mais si, alors, on renverse ce même creuset au milieu d'un grand volume d'eau, la décrépitation recommence tout de suite, en même temps que la dissolution.

Le phénomène n'a plus lieu dans l'alcool absolu, dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide sulfurique monohydraté, dans l'acide acétique cristallisable, dans l'ammoniaque pure du commerce, dans l'éther, non plus que dans une solution saturée de sel marin; et d'ailleurs tous ces liquides ne paraissent point dissoudre l'acide vitreux. Au contraire, la dissolution intervient avec le chant qui l'accompagne, s'ils sont étendus d'une dose convenable d'eau.

A la température ordinaire, vers 15°, on commence à l'observer pour l'alcool à 84°, pour des liquides ayant par litre 2,6 molécules d'acide chlorhydrique HCl, ou trois molécules d'acide sulfurique SO^4H^2, ou 3,6 molécules d'acide acétique $C^2H^4O^2$.

On voit donc, en général, que la décrépitation a lieu

toutes les fois que l'acide vitreux est placé au contact d'un liquide capable de le dissoudre, sans le transformer immédiatement.

Sans doute, la masse vitreuse fondue a subi pendant le refroidissement une sorte de trempe : certaines parties sont plus promptement dissoutes, isolant ainsi de petits fragments que la détente projette au sein du liquide.

Dans plusieurs essais, l'acide métaphosphorique vitreux a été préparé en calcinant au rouge prolongé le phosphate d'ammoniaque pur : la masse ainsi obtenue est absolument semblable à celle qui provient de la déshydratation de l'acide.

On peut également obtenir les solutions métaphosphoriques en dissolvant peu à peu dans l'eau glacée des flocons blancs d'*anhydride phosphorique*.

Mais il est difficile d'obtenir ce dernier corps bien pur. Quelque soin qu'on ait mis à sa préparation, il renferme toujours de petites quantités d'une poudre rougeâtre, qui est du phosphore rouge (ou de l'oxyde de phosphore), qu'on peut, il est vrai, séparer par filtration ; mais il contient aussi de l'acide phosphoreux, qu'on peut manifester par son pouvoir réducteur sur les sels d'argent. En dehors de cette dernière perturbation, les liqueurs obtenues se transforment sensiblement comme celles préparées par la voie normale.

Chaleur de neutralisation de l'acide métaphosphorique. — J'ai mesuré à diverses reprises, pour des solutions inégalement transformées, les chaleurs de neutralisation par des quantités croissantes de soude : ces déterminations m'ont amené à conclure, ainsi que j'ai dit antérieurement, que l'acide pyrophosphorique peut prendre naissance en faible proportion pendant la dissolution de l'acide vitreux, mais qu'il ne se transforme pas notablement au sein du liquide et qu'il ne s'en produit pas à partir de l'acide métaphosphorique déjà dissous.

Mais j'ai été conduit par ces mesures à des résultats incompatibles avec la valeur admise par M. Thomsen pour l'acide métaphosphorique, soit $14^{Cal},38$ par équivalent neutralisé.

Ce dernier résultat provenait de la mesure directe, sans correction relative à la transformation partielle déjà effectuée jusqu'à un point inconnu.

Opérant au contraire sur des liqueurs de composition connue, j'ai pu déduire la vraie valeur de la chaleur propre de neutralisation de l'acide métaphosphorique. J'ai trouvé ainsi que cette chaleur diffère peu de celle relative à la première fonction de l'acide ordinaire :

PhO^3H (1 équiv $= 2^{lit}$) $+ HNaO$ (1 équiv. $= 2^{lit}$)
dégage au voisinage de 20° ..... $+14^{Cal},9$

valeur notablement supérieure à celle de M. Thomsen (un équivalent de la soude employée dégageait avec un équivalent d'acide chlorhydrique $+13^{Cal},7$; c'est-à-dire la valeur trouvée par M. Berthelot et aussi par M. Thomsen).

CONDUITE DES OBSERVATIONS.

Pour étudier la transformation, il faut maintenir à température constante les dissolutions d'acide métaphosphorique, sur lesquelles on pratique de temps en temps des essais acidimétriques à la phtaléine.

Liqueurs acidimétriques. — J'ai employé principalement comme liqueurs acidimétriques des solutions de potasse de concentration quelconque bien connue (renfermant par litre $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{5}$ d'équivalent de KHO) : il convient d'éviter autant que possible l'altération de ces liqueurs par l'acide carbonique de l'air, qui troublerait les dosages à la phtaléine. La liqueur, préparée en volume considérable avec de la potasse à l'alcool bien pure, est placée dans un grand flacon, au-dessous d'une mince couche de pétrole rectifié. Le flacon est fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous : l'un d'eux laisse passer un court tube de

verre, muni extérieurement d'un fragment de tube de caoutchouc, que ferme une petite baguette de verre. Dans le second trou s'engage un siphon de verre, dont la branche intérieure arrive au fond du vase, et dont la branche extérieure, plus longue, est munie d'une pince de Mohr. Le siphon demeure amorcé : il suffit pour extraire le liquide d'ôter la baguette et de presser sur la pince. On enlève ainsi tout juste la quantité nécessaire pour remplir la burette à robinet dont on se sert.

Chauffage des liquides. — Les liquides étudiés étaient maintenus à température constante, soit à 0° dans la glace fondante, soit dans un courant d'eau des fontaines publiques pour les températures voisines de la température ordinaire (de 13° à 20°), soit dans l'excellente étuve autorégulatrice de M. d'Arsonval pour les températures comprises entre 30° et 61°. La liqueur, préparée au voisinage de 0°, était rapidement amenée à la température de l'étuve, avant d'être placée dans celle-ci : un essai alcalimétrique pratiqué à ce moment fixait l'origine des temps.

Au-dessus de 61°, je me suis servi de bains d'eau chaude bien réglés. Le liquide, préalablement distribué dans un nombre suffisant de tubes scellés identiques, est tout d'abord chauffé très vite jusqu'à la température du bain : alors seulement les tubes sont immergés et maintenus dans le bain. Pour les prises d'essai, on enlève un tube qu'on refroidit promptement dans la glace, afin de rendre négligeable la transformation pendant cette période. Les temps sont comptés à partir de la première prise d'essai.

Les essais pratiqués sur un même liquide métaphosphorique doivent être d'autant plus rapprochés que la transformation est plus rapide. A 0°, il suffit d'un essai tous les trois jours. A la température ordinaire, on a fait le plus souvent des observations quotidiennes. Aux températures plus élevées, il faut des essais beaucoup plus nombreux, mais alors la limite est atteinte bien plus vite.

LOI GÉNÉRALE DE LA TRANSFORMATION.

La limite de transformation est atteinte après des temps fort variables, d'autant plus courts que la température est plus haute. Ainsi, pour des liquides renfermant par litre à peu près un demi-équivalent d'acide métaphosphorique PhO^3H (transformé ou non), le changement, déjà commencé au début des expériences, a été sensiblement terminé.

	Au bout de
A 0°	150 jours
A 14	30 jours
A 31	5 jours
A 61	5 heures
A 95	moins de 1 heure

Ces résultats montrent bien nettement que la rapidité du phénomène croît très vite avec la température.

Pour une même liqueur, maintenue à température constante, la quantité d'acide métaphosphorique transformé va toujours en augmentant. La dose y, qui reste à transformer, diminue sans cesse quand le temps x croît.

Si nous désignons par φ le nombre de centimètres cubes de potasse employés pour saturer à la phtaléine 5^{cc} de la liqueur acide, par l la limite atteinte par φ après transformation totale, $l - \varphi$ fournit à chaque instant la mesure de la quantité y. On aura toujours $y = (l - \varphi)k$, k étant une constante qui ne dépend que de la concentration de la solution de potasse, invariable pour chaque série d'expériences.

A mesure qu'on s'approche de la limite, y tend vers zéro, et sa variation est représentée graphiquement par une courbe continue asymptote à l'axe des x.

Les courbes ainsi obtenues, surtout aux températures élevées, ressemblent à des exponentielles de la forme a^{-x}.

Pour voir si cette apparence est justifiée, j'ai calculé les

valeurs de $\log y$

$$\log y = \log k + \log(l - \varphi);$$

$\log k$ est une constante.

Or on trouve toujours, pour toutes les concentrations et toutes les températures, que $\log(l - \varphi)$ *varie proportionnellement au temps : graphiquement, ses valeurs forment rigoureusement une ligne droite.*

Je vais, à titre d'exemple, citer trois séries d'expériences effectuées aux températures de 0°, 13°,5 et 80°.

Dans la deuxième colonne, se trouvent inscrites les valeurs extrêmes trouvées pour φ dans la détermination acidimétrique; la troisième colonne indique la moyenne de ces valeurs.

Le logarithme calculé, qui est inscrit dans une colonne spéciale, est obtenu à partir de deux des valeurs, en supposant la variation rigoureusement rectiligne. Ces deux valeurs sont inscrites dans la colonne précédente en chiffres plus gros.

Enfin, la dernière colonne indique les valeurs de φ qui résulteraient de ces logarithmes calculés.

I. — *Liqueur ayant par litre* $\frac{540}{1000}$ $PhHO^3$, *transformé ou non.*

Température..... 0°
Valeur de l..... 26^{cc},5

x en heures.	φ trouvés.	φ moyenne.	$l-\varphi$.	$\log(l-\varphi)$ trouvés.	$\log(l-\varphi)$ calculés.	φ calculés.
0....	19 - 19,1	19	7,5	0,87	0,86	19,2
70,5...	19,7 - 19,8	19,75	6,75	0,83	0,83	19,75
119.....	20,1 - 20,3	20,2	6,3	0,80	0,80	20,2
215.....	20,8 - 21,1	21,0	5,5	0,74	0,75	20,85
282.....	21,2 - 21,4	21,3	5,2	0,72	0,715	21,3
330.....	21,6	21,6	4,9	0,69	0,69	21,6
378.....	21,7 - 21,9	21,8	4,7	0,67	0,665	21,9
450.....	22,0 - 22,3	22,05	4,45	0,645	0,63	22,2

L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées est fort satisfaisant. Les nombres de la dernière colonne diffèrent très peu des moyennes obtenues pour φ et se trouvent en général compris entre les valeurs extrêmes fournies expérimentalement pour φ par les essais acidimétriques : les écarts sont donc de l'ordre des erreurs possibles de mesure.

II. — *Liqueur ayant par litre* $\frac{585}{1000}$ $PhHO^3$, *transformé ou non.*

Température ..... 13°,5 (de 13° à 14°).
Valeur de l..... $28^{cc},4$

x en heures.	φ trouvés.	φ moyenne.	$l-\varphi$.	$\log(l-\varphi)$ trouvés.	$\log(l-\varphi)$ calculés.	φ calculés.
0.....	15,2 - 15,4	15,3	13,1	1,117	1,117	15,3
16.....	16,5	16,5	11,9	1,076	1,074	16,5
23,75..	17,05-17,15	17,1	11,3	1,053	1,053	17,1
39,75..	18,05-18,25	18,15	10,25	1,011	1,010	18,15
46,3...	18,65	18,65	9,75	0,989	0,992	18,6
70.....	19,9 - 20,0	19,95	8,45	0,927	0,927	19,95
94.....	21,1 - 21,3	21,15	7,25	0,860	0,863	21,1
118.....	22,1 - 22,2	22,15	6,25	0,796	0,797	22,15
140.....	23 - 23,1	23,0	5,4	0,732	0,738	22,9
167.....	23,9	23,9	4,5	0,653	0,685	23,6
189,5...	24,4 - 24,6	24,5	3,9	0,591	0,604	24,4

III. — *Liqueur ayant par litre* $\frac{585}{1000}$ $Ph\Theta^3H$.

Température..... 80°
Valeur de l..... $29^{cc},6$.

x en heures.	φ trouvés.	φ moyenne.	$l-\varphi$.	$\log(l-\varphi)$ trouvés.	$\log(l-\varphi)$ calculés.	φ calculés.
0.....	23,5	23,5	6,1	0,785	0,785	23,5
0,10....	25,3 - 25,7	25,5	4,1	0,612	0,575	25,8
0,22....	27,5	27,5	2,1	0,322	0,325	27,5
0,33....	28,1 - 28,6	28,35	1,25	0,097	0,097	28,35
0,47....	29,0	29,0	0,6	$\bar{1}$,78	$\bar{1}$,81	28,95
0,88....	29,2 - 29,7	29,5	0,1	»	»	29,5
2.....	29,5 - 29,7	29,6	0,0	»	»	29,6

Ici la durée de l'expérience est très courte, et néanmoins la variation linéaire du logarithme est fort bien vérifiée.

Nous pouvons donc poser

$$\log y = -x \log a + \log b,$$

d'où nous tirons

$$y = ba^{-x},$$

b étant la valeur de y à l'origine des temps ; a est une constante qui est fonction de la température et de la concentration.

Valeur de la vitesse. — Nous déduisons pour la *vitesse de transformation*

$$\frac{dy}{dx} = -ba^{-x}\frac{\log a}{\log e} = -y\frac{\log a}{\log e}.$$

La vitesse de transformation est à chaque instant proportionnelle à la masse de substance transformable qui se trouve dans la liqueur.

Cette loi très simple, que l'expérience seule nous a révélée, avait déjà été énoncée d'une manière générale, pour les réactions non limitées, par M. Berthelot, dans son Cours du Collège de France en 1865 (*Revue scientifique*, 1865) : il y avait été conduit par analogie avec une loi du même ordre découverte par lui en 1862 pour les réactions limitées par des équilibres (1).

MM. Vernon Harcourt et William Esson ont ultérieurement, en 1866, développé des considérations analogues, qu'ils ont essayé de vérifier en mesurant la vitesse de réaction de l'acide oxalique sur le permanganate de potasse en présence de l'acide sulfurique (2). C'était là un système fort complexe, qui ne renfermait pas moins de sept composés réunis dans le liquide.

La transformation de l'acide métaphosphorique dans

---

(1) *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 147, et *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 62.

(2) *Philosophical Transactions of the royal Society of London*, t. CLVI, p. 193; 1866.

ses dissolutions aqueuses fournit au contraire une vérification très nette de la loi théorique formulée par M. Berthelot. La variation linéaire du logarithme a été vérifiée *dans plus de trente observations*, pour des liqueurs diversement concentrées ayant par litre $\frac{195}{1000}$ à $\frac{2400}{1000}$ de molécule PhO^3H, transformé ou non, et à des températures comprises entre 0° et 95°.

Mesure de $\log a$. — Dans chaque cas, $\log a$ est, au signe près, le coefficient angulaire des droites qui expriment la grandeur de $\log y$. Ainsi, pour les exemples cités plus haut, sa valeur était :

$$\text{I. A } 0^\circ \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \log a = \frac{0,83 - 0,69}{330 - 70,5} = \frac{0,14}{259,5} = 0,00054,$$

$$\text{II. A } 13^\circ,5 \ldots\ldots\ldots \quad \log a = \frac{1,117 - 0,927}{70} = \frac{0,19}{70} = 0,0027,$$

$$\text{III. A } 80^\circ \ldots\ldots\ldots \quad \log a = \frac{0,785 - 0,097}{0,33} = \frac{0,688}{0,33} = 2,08.$$

Ces valeurs, résultant de liqueurs peu différentes, montrent bien clairement que $\log a$ croît rapidement quand la température s'élève. On pourrait voir aussi, par d'autres exemples analogues, que, pour une même température, il est d'autant plus grand que la concentration est plus forte.

D'ailleurs, comme on l'a vu plus haut, la vitesse du changement est proportionnelle à $\log a$. Il est donc très important, pour établir la loi véritable du phénomène, de connaître avec précision comment varie $\log a$.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.

A une même température, les liqueurs se transforment d'autant plus vite qu'elles sont plus concentrées.

J'ai étudié des solutions variées, renfermant par litre depuis $\frac{195}{1000}$ jusqu'à $\frac{2400}{1000}$ de molécule d'acide métaphosphorique PhO^3H, transformé ou non.

J'ai trouvé, par exemple, à 0°, pour $\log a$:

Millièmes de molécule par litre.	Valeurs de $\log a$ trouvées.	Valeurs de $\log a$ calculées.
195	0,00032	0,00033
207	0,00034	0,00034
400	0,00038 0,00053	0,00046
540	0,00054	0,00055
585	0,00057	0,00057
620	0,00061	0,00059
775	0,00069	0,00068
980	0,00078 0,00084	0,00082
1170	0,00092	0,00092
1700	0,00104	0,00102
2400	0,00117	0,00117

Graphiquement, en prenant pour abscisses les concentrations, les valeurs trouvées pour $\log a$ forment une courbe allongée qui diffère peu d'un système de deux droites se coupant vers $\frac{1170}{1000}$.

Si l'on désigne par p le nombre de millièmes de molécule contenus par litre, ces droites sont

$$\log a = 0,0000006p + 0,00022$$

et

$$\log a = 0,0000002p + 0,00068.$$

L'influence de la concentration va donc en diminuant quand elle devient un peu forte.

On a des variations analogues pour les autres températures ; citons celles effectuées à 35° (1) :

Millièmes de molécule par litre.	$\log a$ trouvé.	$\log a$ calculé.
195	0,018	0,021
540	0,034	0,0336
585	0,035	0,034
980	0,050	0,050

(1) Les diverses droites obtenues jusqu'à $\frac{1170}{1000}$ coupent l'axe des p à peu près au même point.

Millièmes de molécule par litre.	$\log a$ trouvé.	$\log a$ calculé.
1170	0,057	0,057
1700	0,067	0,064
2400	0,075	0,072

Jusqu'à $\frac{1170}{1000}$, les valeurs sont assez bien représentées par la droite

$$\log a = 0,000037p + 0,01357.$$

Donc, dans un intervalle restreint, *la valeur de* $\log a$ *varie proportionnellement à la concentration,* c'est-à-dire au poids d'acide métaphosphorique, transformé ou non, qui est contenu dans 1^{lit} du liquide. Entre certaines limites assez étendues ($\frac{195}{1000}$ à $\frac{1200}{1000}$), on pourra poser

$$\log a = mp + n,$$

m et n étant des coefficients qui dépendent de la température.

Pour des concentrations très fortes, la rapidité du phénomène est encore beaucoup plus grande : l'acide vitreux exposé à l'air humide attire la vapeur d'eau et, après deux jours au plus, si la masse n'est pas trop considérable, se trouve entièrement transformé en un liquide qui ne contient guère plus que de l'acide orthophosphorique. En solution aqueuse étendue, le même changement aurait exigé une quinzaine de jours au moins.

Constitution de l'acide métaphosphorique vitreux. — Comme on vient de le voir, *l'hydratation de l'acide métaphosphorique est d'autant plus lente qu'il y a plus d'eau pour l'effectuer.* Il est donc impossible d'admettre que le phénomène se borne à la fixation d'eau. Au contraire, ce résultat ne surprend plus si l'on admet, comme Fleitmann et Henneberg l'ont déduit de l'étude chimique des métaphosphates, que l'acide métaphosphorique vitreux obtenu au rouge est un acide condensé, l'acide hexamétaphosphorique $(PhO^3H)^6$. Alors la transformation est surtout un phénomène de dédoublement, et celui-ci doit

être d'autant plus lent à se produire que la masse active se trouve plus dispersée dans un dissolvant : l'hydratation succède au dédoublement, et sa vitesse propre doit être fort grande.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

La transformation, qui est lente à basse température, s'accélère beaucoup lorsqu'on chauffe.

Nous indiquons ci-dessous les valeurs de log$a$ pour diverses liqueurs à des températures comprises entre 0° et 80°. Ces valeurs résultent de mesures directes, ou bien ont été calculées au moyen de deux valeurs mesurées à la même température pour des concentrations voisines : ce calcul est très facile, puisque nous avons vu précédemment que log$a$ varie proportionnellement à la concentration, au moins entre certaines limites assez écartées.

Ainsi à 13°,5 des expériences directes ont donné pour log$a$:

Concentration	$\frac{600}{1000}$	0,0028
»	$\frac{1170}{1000}$	0,0043

On en déduit proportionnellement les valeurs pour des concentrations intermédiaires :

Concentration	$\frac{195}{1000}$	0,0017
»	$\frac{585}{1000}$	0,0027
»	$\frac{1000}{1000}$	0,0039

	Molécules de PhO^3H par litre.			
t.	$\frac{195}{1000}$.	$\frac{585}{1000}$.	$\frac{1000}{1000}$.	$\frac{1170}{1000}$.
0	0,00032	0,00057	0,00082	0,00092
13,5	0,0017	0,0027	0,0039	0,0043
19	0,0032	0,0058	0,0079	0,0089
31,5	0,0126	0,0225	0,0355	0,0403
35	0,018	0,035	0,050	0,057
42,5	0,042	0,080	0,116	0,131
61	0,25	0,40	0,55	0,61
70	»	0,79	»	»
80	»	2,08	»	»

On voit que, pour une même concentration, $\log a$ croît très vite avec la température t.

Si l'on calcule $\log(\log a)$, on trouve qu'il varie à très peu près proportionnellement à t, au moins entre 0° et 35° ou 40°.

On peut poser

$$\log(\log a) = t \log \mu + \log \lambda,$$

d'où

$$\log a = \lambda \mu^t.$$

On trouve d'ailleurs que le coefficient μ est sensiblement le même pour toutes les concentrations inférieures à $\frac{1200}{1000}$ par litre, savoir :

$$\mu = 1,125.$$

Au contraire, λ dépend de la proportion d'acide, et, d'après ce qui a été vu antérieurement, nous avons, pour ces mêmes concentrations,

$$\lambda = \alpha p + \beta;$$

donc

$$\log a = \mu^t(\alpha p + \beta).$$

Entre 0° et 40° et pour des liqueurs ayant par litre $\frac{195}{1000}$ à $\frac{1200}{1000}$ de PhO^3H total, nous avons ainsi

$$\log a = 1,125^t(0,0000006p + 0,00022).$$

L'accord de cette formule avec l'expérience est très satisfaisant : nous donnerons quelques exemples de cette concordance :

Température.	Concentration en millièmes.	$\log a$ calculé.	$\log a$ trouvé.
13°,5	600	0,0028	0,0028
13,5	1000	0,0040	0,0038
13,5	1170	0,0045	0,0043
14	620	0,0031	0,0035
14,5	470	0,0028	0,0031
19	195	0,0031	0,0032
31,5	600	0,023	0,023

Température.	Concentration en millièmes.	log a calculé.	log a trouvé.
31,5	1000	0,033	0,035
35	540	0,034	0,034
35	980	0,049	0,050
42,5	600	0,085	0,080
42,5	1000	0,121	0,116

A 0°, la vérification est très bonne, comme on l'a vu précédemment à propos de la concentration.

Entre 0° et 40°, mais pour des concentrations supérieures à $\frac{1200}{1000}$, on peut, avec une certaine exactitude, poser

$$\log a = 1,125^t(0,0000002p + 0,00068).$$

Mais la vérification, assez bonne pour 0°, est généralement moins satisfaisante. Au-dessus de 40°, le coefficient μ est plus petit, mais il est plus difficile d'exprimer la variation de $\log a$ par une formule simple et générale.

INFLUENCE DES ACIDES.

D'après Graham, la transformation des solutions d'acide métaphosphorique est plus rapide en présence d'autres acides.

J'ai trouvé en effet une influence accélératrice assez marquée dans les acides minéraux forts, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique; au contraire, les acides organiques, tels que l'acide acétique, retardent le phénomène.

La méthode d'étude est la même : le titre acidimétrique φ par rapport à la phtaléine va en augmentant jusqu'à une limite l, et $l - \varphi$ mesure toujours la dose d'acide métaphosphorique qui demeure à transformer. *La loi du phénomène demeure d'ailleurs identique.*

L'*acide chlorhydrique* fournit les résultats les plus décisifs. Ainsi une liqueur contenant par litre $\frac{975}{1000}$ de

PhO^3H (transformé ou non), en même temps que $\frac{249}{1000}$ d'équivalent d'acide chlorhydrique (HCl), a fourni pour log a :

		Au lieu de	
A 0°.....	0,00088	0,00080	sans acide.
A 35°,5..	0,070	0,058	

Avec $\frac{900}{1000}$ de PhO^3H et $\frac{128}{1000}$ de HCl par litre, on a obtenu :

A 0°.....	0,00076	même valeur que sans acide
A 36°,5.....	0,065	au lieu de 0,055

On voit donc que l'effet accélérateur est d'autant plus marqué que la dose d'acide auxiliaire est plus grande : il s'accroît beaucoup par l'élévation de température.

L'*acide sulfurique* employé en très petite quantité n'intervient guère dans la transformation et, aux basses températures, semble lui être plutôt défavorable. Par exemple, un liquide renfermant par litre $\frac{127}{1000}$ d'équivalent d'acide sulfurique ($\frac{1}{2}SO^4H^2$), avec $\frac{980}{1000}$ de PhO^3H, a fourni pour log a :

		Au lieu de	
A 0°.....	0,00077	0,00081	sans acide.
A 35.....	0,044	0,050	
A 42,5.....	0,114	0,114	

Mais l'influence devient nettement positive pour des doses plus importantes d'acide. Avec $\frac{252}{1000}$ d'équivalent d'acide sulfurique pour $\frac{775}{1000}$ de PhO^3H, on a obtenu pour log a :

		Au lieu de	
A 0°.....	0,00072	0,00069	sans acide.
A 35.....	0,047	0,042	
A 42,5	0,131	0,098	

L'effet s'accentue d'autant plus que la température est plus haute. A l'ébullition, il est très marqué, et détermine

une transformation fort rapide de l'acide métaphosphorique.

Avec l'*acide acétique,* on a toujours observé un ralentissement du phénomène : par exemple, pour une liqueur ayant par litre $\frac{1700}{1000}$ de PhO^3H avec $\frac{256}{1000}$ de $C^2H^4O^2$, on a trouvé :

A 0°	0,000708	au lieu de	0,00103

Avec $\frac{126}{1000}$ de $C^2H^4O^2$ et $\frac{1190}{1000}$ de PhO^3H, on a eu :

		Au lieu de	
0°	0,00085	0,00092	sans acide.
42°,5	0,0708	0,128	

Ce retard peut facilement s'expliquer, puisque l'addition d'acide acétique accroît la masse totale où se trouve disséminé l'acide métaphosphorique.

Mais l'influence excitante des acides minéraux ne peut être attribuée qu'à une intervention active de ces acides dans le phénomène de transformation.

Il convient d'observer qu'elle est d'autant plus marquée que les conditions sont plus favorables à la destruction des hydrates formés dans les liqueurs (par HCl, ou SO^4H^2). C'est donc à une action propre des acides eux-mêmes HCl ou SO^4H^2 non hydratés qu'on est obligé de penser. Ils produisent sans doute avec l'acide condensé métaphosphorique des combinaisons temporaires dissociables, qui servent d'échelon pour le dédoublement de cet acide.

INFLUENCE DES ALCALIS.

J'ai cherché comment s'accomplit la transformation en présence de doses variables d'alcali. J'ai mis avec une solution d'acide métaphosphorique, de la potasse, soit en quantité équivalente à l'acide total PhO^3H (transformé ou non), soit en quantité inférieure, soit enfin en quantité supérieure :

1° Une dissolution métaphosphorique a été *exactement saturée* à l'orangé 3, avec de la potasse : elle renfermait alors par litre $\frac{506}{1000}$ de métaphosphate PhO^3K et $\frac{80}{1000}$ de phosphate acide PhO^4KH^2.

Maintenue à 0° pendant plus de deux mois, elle n'a subi aucune transformation appréciable (le titre acide à la phtaléine n'a pas varié).

A 43°,5, la transformation s'est faite avec une extrême lenteur : en admettant qu'elle ait eu lieu selon le mode habituel, on aurait eu pour $\log a$: 0,000166 au lieu de 0,09, qu'on aurait observé pour l'acide libre.

Donc la transformation du métaphosphate (hexa) en phosphate acide est insensible à 0°, très lente encore à 43°,5. D'ailleurs, une ébullition prolongée peut réaliser la transformation complète.

2° Dans les *liqueurs partiellement saturées,* on trouve, comme on pouvait s'y attendre, une allure intermédiaire entre l'acide seul et l'acide totalement saturé. Mais le phénomène n'est pas tout à fait réglé par la loi simple trouvée pour le cas de l'acide : $\log y$ n'a plus par rapport au temps une variation parfaitement linéaire.

Si l'on admet que, dans le mélange d'acide et de métaphosphate, l'acide libre se transforme pour son propre compte comme s'il était seul, on déduit pour la vitesse de transformation du métaphosphate alcalin une vitesse supérieure à celle qui a été observée directement pour le sel non mélangé d'acide.

Par exemple, dans un liquide contenant par litre $\frac{572}{1000}$ de PhO^3H (transformé ou non), en même temps que $\frac{295}{1000}$ de potasse (KOH), on trouverait ainsi pour le changement du métaphosphate :

	$\log a$.	Au lieu de
0°.....	0,000018	0,0
43°,5.....	0,0072	0,000166

trouvés pour le métaphosphate seul.

Ce résultat pouvait être prévu : dans le mélange de métaphosphate alcalin et d'acide métaphosphorique, l'acide orthophosphorique qui se forme à partir de ce dernier s'empare d'une partie de la potasse du métaphosphate : de l'acide métaphosphorique libre est régénéré et peut se transformer plus vite que s'il était demeuré combiné à l'alcali. Le changement définitif de métaphosphate en phosphate acide est ainsi rendu plus rapide.

3° En présence d'*un excès de potasse,* le métaphosphate se transforme un peu moins lentement que seul, mais beaucoup moins vite que l'acide.

A 0° la variation est encore d'une lenteur excessive : l'alcalinité de la liqueur, évaluée à la phtaléine avec de l'acide chlorhydrique titré, diminue à la longue, à cause de la production d'une certaine dose de phosphate bisodique.

A 19° le phénomène est encore excessivement lent : la diminution d'alcalinité observée pendant une période de quatre jours a été trouvée presque nulle.

A 38° la marche devient très visible, et elle est plus accentuée quand l'excès de potasse devient plus considérable. L'alcalinité diminue régulièrement, mais la variation n'obéit plus à la loi générale : la courbe des logarithmes n'est pas tout à fait rectiligne.

Pour une dissolution contenant par litre $\frac{196}{1000}$ de PhO^3H total (transformé ou non), en même temps que $\frac{392}{1000}$ de potasse KOH, c'est-à-dire deux équivalents de potasse pour un équivalent d'acide fort, on trouverait pour $\log a$, à 38°, la valeur

$$0,0022,$$

en admettant toutefois, ce qui n'est pas tout à fait vrai, que la loi primitive peut s'appliquer. Cette valeur est plus de 10 fois moindre que celle obtenue pour l'acide seul en concentration identique.

CONCLUSIONS.

Les solutions d'acide métaphosphorique vitreux se transforment progressivement, en suivant une loi très simple, qui paraît être la loi générale des réactions chimiques réalisées en système homogène au sein d'un dissolvant.

y désignant la quantité d'acide transformable qui se trouve dans la liqueur, la vitesse de transformation est à chaque instant exprimée par la formule

$$v = my,$$

m étant une constante qui dépend de la concentration de température.

Dans des limites assez étendues on a

$$v = \mu^t y(kp + k'),$$

t étant la température, p le poids d'acide total contenu dans 1^{lit}, μ, k, k' étant des coefficients dont l'expérience permet d'établir la valeur.

1° *La vitesse est à chaque instant proportionnelle à la dose de matière transformable qui existe dans le système;*

2° *Elle est fonction exponentielle de la température;*

3° *Elle varie proportionnellement à la concentration.*

Ces lois, trouvées par l'expérience seule, sont conformes aux prévisions théoriques énoncées par M. Berthelot dès 1862 et 1865, à la suite de ses recherches sur les éthers et autres composés.

L'influence de la concentration sur la rapidité du phénomène nous a amené à conclure que l'*acide métaphosphorique vitreux est bien réellement un acide condensé.* L'action excitante des acides minéraux se concilie fort bien avec cette conclusion, ainsi que l'influence retardatrice des alcalis : on conçoit aisément que le dédoublement de l'acide condensé s'opère plus difficilement lorsque cet acide est saturé par une base forte.

RECHERCHES SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DU BISMUTH;

PAR M. EDMOND VAN AUBEL.

On a publié un grand nombre de travaux ayant pour objet l'influence de la température sur la résistance électrique du bismuth, de sorte que je crois utile de résumer en quelques lignes l'état actuel de la question.

On sera fixé facilement alors sur la part qui revient à mes recherches pour la solution définitive du problème.

Dans le Mémoire actuel, j'ai étudié la conductibilité électrique du bismuth entre 0° et 100° seulement; je me bornerai donc à faire connaître les résultats des physiciens entre les mêmes limites de température.

D'après les anciennes déterminations de Lenz et Matthiessen (¹), la conductibilité électrique du bismuth à 0°, rapportée à celle de l'argent, prise égale à 100, serait

1,9 (Lenz) ou 1,19 (Matthiessen).

Plus tard, Matthiessen, en collaboration avec von Bose et d'autres physiciens, a trouvé 1,245 et exprimé la conductibilité à t degrés, en fonction de la conductibilité à 0°, par la formule

$$\lambda_t = \lambda_0(1 - 0{,}0035216\, t + 0{,}000005728\, t^2).$$

G. Wiedemann a obtenu, pour les alliages de bismuth et d'étain, les valeurs suivantes de la conductibilité électrique :

Argent.....	100
3 étain; 1 bismuth.....	9,0
1 » ; 1 »	4,4
1 » ; 3 »	2,0

(¹) Les travaux des physiciens dont nous citerons plus loin les noms sont indiqués dans le *Traité d'Electricité* de M. le professeur G. Wiedemann, t. I, p. 503 et suivantes; 1882.

Matthiessen, Holzmann et Vogt ont également étudié l'influence de la composition des alliages Bi-Sn, Bi-Pb sur leur conductibilité électrique.

Suivant Matthiessen et Vogt, la conductibilité électrique des alliages de bismuth est modifiée par le premier échauffement et le premier refroidissement. Si λ_0 est la valeur primitive, λ_{01} la conductibilité après refroidissement, on a les résultats suivants :

	λ_0.	λ_{01}
Plomb-bismuth (2,27 pour 100 en volume de bismuth).....	8,101	7,633
Plomb-bismuth (18 pour 100 en volume de bismuth).....	4,558	4,565

Ces variations dépendent sans doute de changements permanents dans la structure moléculaire.

La conductibilité du bismuth fondu s'accroît par un abaissement de température; elle diminue subitement lorsque le corps se solidifie, comme il résulte des recherches de Matteucci et Matthiessen, et augmente de nouveau par refroidissement de la masse solidifiée. Si l'on ajoute peu à peu au bismuth fondu des traces d'étain ou de plomb, la conductibilité diminue d'abord, suivant Matthiessen, comme pour les métaux solides, puis augmente ensuite.

F. Weber a trouvé pour la conductibilité électrique spécifique (C.G.S.) du bismuth $0,838 \times 10^{-5}$, et L. Lorenz a donné pour la même grandeur les valeurs $0,929 \times 10^{-5}$ à 0°; et $0,630 \times 10^{-5}$ à 100°.

Leduc [1] a observé que la résistance électrique des fils formés d'alliages de bismuth et de plomb augmente, lorsqu'on élève la température. Il a remarqué une différence entre les propriétés électriques des fils et des lames minces de bismuth commercialement pur, qu'il attribue au mode de préparation et à la vitesse très différente de leur refroidissement.

---

(1) Leduc, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 362; 1884.

Plus récemment ([1]), le même physicien a trouvé les résultats suivants avec le bismuth coulé dans un tube, puis refroidi lentement :

Quand on chauffe le bismuth, pour la première fois, à 100° par exemple, le métal subit un *recuit*, dont l'effet est de diminuer sa résistance initiale d'environ 3 pour 100. Pendant cette opération, on trouve, entre 0° et 100°, la formule suivante, qu'il faut bien se garder de prendre :

$$r_t = r_0(1 + 0,00344\,t + 0,0000077\,t^2),$$

dans laquelle r_0 et r_t sont les résistances électriques aux températures respectives de 0 et t degrés.

Cette formule donne pour le coefficient moyen de variation de la résistance entre 0° et 100° la valeur + 0,00421.

Puis la résistance varie désormais, entre les mêmes limites, suivant la formule

$$r_t = r_0(1 + 0,00375\,t + 0,000008\,t^2);$$

et le coefficient moyen de variation de la résistance entre 0° et 100° est alors + 0,00455.

Pour une lame mince de bismuth, Leduc a trouvé qu'*après recuit* la résistance diminue, entre 0° et 70°, suivant la formule

$$r_t = r_0(1 - 0,00158\,t + 0,00000437\,t^2),$$

ce qui donnerait pour le coefficient de variation avec la température, entre 0° et 70°, le nombre — 0,00127.

La résistance du métal ainsi travaillé serait bien supérieure à celle donnée par Matthiessen, peut-être même supérieure au double de la valeur trouvée par ce physicien, sans aucun doute à cause de la différence de structure moléculaire des échantillons étudiés.

En 1884, le professeur Righi ([2]) a publié un très

([1]) Leduc, *Thèse de Doctorat*, présentée en juin 1888 à la Faculté des Sciences de Paris.

([2]) Righi, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 355; 1884.

remarquable Mémoire dont nous allons résumer les conclusions, qui se rapportent directement à nos recherches :

1. La résistance du bismuth du commerce croît en l'échauffant entre certaines limites de température, et diminue entre d'autres (généralement, elle diminue aux températures voisines de la température ordinaire), et, en construisant la courbe de résistance, avec les températures comme abscisses et les résistances spécifiques comme ordonnées, on obtient en général une courbe en forme de M. On a un maximum à température basse, puis un minimum, puis un deuxième maximum un peu avant la température de fusion, et enfin un deuxième minimum après les changements d'état.

2. La résistance du bismuth du commerce varie non seulement avec la température, mais aussi avec la manière dont la pièce est préparée, et avec la trempe.

3. Le bismuth chimiquement pur se comporte comme les autres métaux; il ne peut pas se tremper sensiblement, et sa résistance par rapport au mercure a été 1,15 à 0°.

4. La différence entre le bismuth pur et celui du commerce tient à des traces d'étain, qui lui communiquent des propriétés semblables à celles par lesquelles l'acier diffère du fer.

5. En ajoutant au bismuth de l'étain en quantités de plus en plus grandes, la résistance spécifique croît beaucoup jusqu'à un maximum, puis elle diminue.

6. La présence de l'étain en quantités de plus en plus grandes modifie la courbe de résistance de la même manière qu'une trempe de plus en plus forte.

G. Wiedemann (1) pense que les phénomènes observés par Righi peuvent très bien provenir en partie de la discontinuité des fils de bismuth.

G.-P. Grimaldi (2) a étudié les propriétés thermo-

(1) G. Wiedemann, *Elektricität,* Bd. IV, II, p. 1228.

(2) G.-P. Grimaldi, *Beiblätter zu den Annalen der Physik,* 1889, n° 1, p. 25.

électriques du bismuth et confirmé les analogies que Righi avait trouvées entre le bismuth pur et le fer, le bismuth contenant de l'étain et l'acier.

A. von Ettingshausen et W. Nernst (1) ont obtenu les résultats qui sont consignés dans le Tableau suivant, où x est la conductibilité électrique en mesures absolues et α le coefficient de variation de la résistance électrique avec la température. La plaque désignée par Bi était formée de bismuth absolument pur ; les autres plaques LI à LIV étaient constituées par des alliages avec l'étain :

	Parties en poids.			
	Bismuth.	Étain.	x (C. G. S.)	α.
Bi.....	100	»	$4,80 \times 10^{-6}$	$-0,0012$
LI.....	99,05	0,95	$2,46 \times 10^{-6}$	$+0,0016$
LII.....	98,54	1,46	$2,71 \times 10^{-6}$	$+0,0018$
LIII.....	93,86	6,14	$3,46 \times 10^{-6}$	$+0,0024$
LIV.....	86,9	13,1	$5,62 \times 10^{-5}$	$+0,0025$

La résistance électrique s'accroît donc (entre 0° et 30°) pour tous les alliages lorsque la température s'élève ; elle diminue, au contraire, pour le bismuth pur dans les mêmes conditions. En augmentant la quantité d'étain, le coefficient de température α s'accroît aussi. La conductibilité diminue fortement par addition de petites quantités d'étain, pour augmenter ensuite.

C.-L. Weber (2) a trouvé que la résistance du métal étudié diminue d'abord jusqu'à 100° environ avec un coefficient de température $-0,0006$; ensuite la résistance augmente jusqu'au point de fusion. La position du minimum se déplace cependant par des échauffements et des refroidissements répétés entre 80° et 120°.

Le même physicien a observé aussi que la résistance

(1) W. Nernst, *Annalen der Physik*, neue Folge, Band XXXI, p. 783; 1887. — A. von Ettingshausen et W. Nernst, *Annalen der Physik*; 1888, Heft III, p. 474.

(2) C.-L. Weber, *Annalen der Physik*, Band XXXIV, p. 576; 1888.

électrique des alliages de bismuth et d'étain, contenant de 10 à 80 pour 100 de bismuth, augmente entre 0° et 120°, lorsque la température s'élève.

Dans ses Leçons sur l'Électricité, le professeur F. Exner (1) fait remarquer que, si l'on chauffe le bismuth, sa résistance diminue ordinairement, et ne retourne plus par le refroidissement à la valeur primitive, mais atteint une valeur d'autant plus élevée que le refroidissement est plus lent.

Ph. Lenard et J.-L. Howard (2) ont étudié des fils de bismuth obtenus à l'aide d'une presse à vis ; ils enroulaient ces fils en spirales alors que le métal était encore chaud. Ces physiciens ont trouvé que la résistance électrique augmentait avec la température de 0,0052 par degré centigrade pour le bismuth pur, entre 0° et 36°.

Enfin, dans une Communication préliminaire, publiée l'année dernière (3), j'ai repris l'étude de la question. Quoique provenant des meilleures fabriques d'Allemagne, tous les bismuths que j'ai employés étaient fort impurs.

J'ai examiné le bismuth lentement refroidi, le bismuth trempé et le bismuth comprimé. La structure moléculaire exerce une grande influence sur les propriétés électriques des bismuths impurs.

Tous les alliages de bismuth et d'étain étudiés ont donné une augmentation de la résistance électrique, lorsque la température s'élève, alors même que les bismuths qui entrent dans la composition de ces alliages produisent le phénomène inverse.

J'ai constaté également, dans ces expériences préliminaires, l'influence très grande du plomb, comme impureté dans le bismuth.

---

(1) F. Exner, *Vorlesungen über Elektricität.* Wien, p. 404; 1888.

(2) Ph. Lenard et J.-L. Howard, *Elektrotechn. Zeitschrift,* Bd. IX, Heft 14; Juli 1888.

(3) Edm. van Aubel, *Bulletins de l'Académie royale de Belgique,* 3e série, t. XV, n° 1; 1888. (*Communication préliminaire.*)

Si l'on compare mes premiers résultats et ceux des autres physiciens avec les conclusions du Mémoire actuel, on sera frappé de la divergence qui peut résulter des impuretés contenues dans les métaux étudiés.

Plusieurs travaux fort intéressants ont paru, traitant de l'influence du magnétisme sur la résistance électrique du bismuth; je n'en parlerai pas ici, parce qu'ils ne se rapportent pas directement à mon Mémoire.

PRÉPARATION DES TIGES DE BISMUTH.

J'ai étudié l'influence de la température sur la résistance électrique des *tiges* de bismuth. Ce métal a été examiné sous trois états moléculaires :

1° Fondu et lentement refroidi;

2° Fondu et très rapidement refroidi, ou trempé;

3° Comprimé.

Les alliages de bismuth avec le plomb ou l'étain ont été étudiés seulement dans les deux premiers états :

1° Pour préparer les fils de bismuth lentement refroidis, on s'est procuré des tubes de verre capillaires, coudés à leurs extrémités. On y avait soudé des tubes de verre d'un diamètre assez fort, qui servaient d'entonnoirs. Ce petit appareil de verre était placé dans un bain de sable; des petits morceaux de bismuth étaient alors introduits dans une des branches latérales, et le métal aussitôt fondu coulait, par son propre poids, dans la partie capillaire. On laissait ensuite les tiges de bismuth ainsi formées se refroidir très lentement dans le bain de sable; on les en retirait seulement lorsque le sable était complètement froid.

En opérant de cette façon, on évite entièrement la formation d'oxyde dans la partie capillaire, qui doit seule être employée. Je pense que cette manière de préparer les fils de bismuth est beaucoup plus commode que la méthode par aspiration, employée par d'autres physiciens [1], qui

[1] *Voir* notamment le Mémoire de M. Leduc (*Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 363).

ne peut fournir des résultats comparables, car on n'a ainsi aucune certitude que le métal fondu s'est refroidi toujours dans les mêmes conditions.

Le procédé suivi plus récemment par M. Leduc ([1]) ne me semble également pas recommandable, car on ne peut jamais affirmer que la continuité du fil de bismuth existe réellement. Il est absolument nécessaire de n'opérer que sur des fils de bismuth qui se trouvent dans des tubes de verre absolument intacts ([2]).

On enlève ensuite les deux branches latérales, qui ne servent pas, pour fixer les électrodes qui amènent le courant électrique. A cet effet, on chauffe en même temps, dans un bec Bunsen, une extrémité de la tige capillaire de bismuth et un fil de platine, que l'on enfoncera dans le bismuth aussitôt que ce dernier sera en fusion. Il est évident que l'on emploie un fil de platine, au lieu d'un fil de cuivre, parce que ce dernier métal s'oxyde plus vite dans le brûleur et produit alors un mauvais contact : on sait d'ailleurs que le platine s'allie facilement au bismuth.

2° Les tiges de bismuth très rapidement refroidies, ou *trempées,* ont été obtenues en coulant rapidement le métal fondu dans une espèce de rigole en fer, formant un angle dièdre assez aigu. Si le coulage se fait rapidement et en inclinant suffisamment la rigole de fer, on peut obtenir des tiges de bismuth assez longues et pas trop épaisses.

Aucune adhérence ne se produit, pendant cette trempe, entre le fer et le bismuth ; néanmoins, j'ai cru prudent de limer encore la surface du bismuth.

Dans le cas actuel, des fils de cuivre, soudés aux extrémités de la tige de bismuth, au moyen d'un alliage fusible, forment les électrodes du courant.

3° Le professeur W. Spring nous a comprimé dans une filière des fils de bismuth dont la structure moléculaire est

---

([1]) Leduc, Thèse de Doctorat, p. 30.

([2]) G. Wiedemann, *Elektricität,* IV, II, p. 1228.

intéressante ([1]). Si l'on brise un de ces fils, la cassure présente l'aspect d'une série de rayons émanant de l'axe du fil.

La composition centésimale des alliages que j'ai étudiés n'a pas été déterminée par l'analyse chimique. Comme on ne peut d'ailleurs réaliser par fusion des alliages formés de métaux dans des proportions bien déterminées, les quantités d'étain ou de plomb qui se trouvent indiquées plus loin doivent être considérées comme des limites maxima.

ANALYSE DES BISMUTHS.

Nous avons mesuré les résistances de plusieurs bismuths, que nous désignerons dans la suite par : *Trommsdorff dernier, Classen I, Classen II, Classen III, Classen IV*, et *bismuth électrolysé pur*.

Le premier est le métal aussi pur qu'on peut l'obtenir dans le commerce. Il nous a été fourni par la fabrique de produits chimiques bien connue de M. Trommsdorff, à Erfurt, qui y avait mis tous ses soins.

Nous avons désigné ainsi ce produit, afin de le distinguer des autres bismuths de M. Trommsdorff, dont il a été question dans notre *Communication préliminaire*. L'analyse qualitative de ce métal, faite par M. le professeur Classen, a montré qu'il contenait plusieurs impuretés, surtout du cuivre.

Les quatre bismuths suivants sont des produits aussi purs qu'on peut les obtenir par les méthodes chimiques de précipitation; ils ont été préparés par M. Classen, en s'entourant de toutes les précautions possibles. Les métaux Classen I, II, III sont obtenus par réduction du BiOCl; le bismuth Classen IV, par réduction du sous-nitrate de bismuth. Le sous-nitrate de bismuth est un produit qui semble pouvoir être obtenu très pur dans le commerce.

([1]) M. Spring a décrit cette filière dans les *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. XI, p. CXXXIV; 1884.

Ces divers échantillons ont été soumis à une analyse spectrale minutieuse, dont j'indiquerai plus loin les résultats, mais je dirai dès maintenant qu'ils renfermaient tous du plomb. De petites quantités de plomb se trouvent toujours entraînées dans la précipitation du bismuth.

Le dernier métal étudié, désigné dans la suite par *bismuth électrolysé pur,* a été préparé par électrolyse. Dans l'électrolyse d'une solution de bismuth contenant des traces de plomb, le bismuth pur se transporte au pôle —; et le plomb, au pôle +, à l'état de peroxyde de plomb.

Quant au plomb ou à l'étain qui entrent dans mes alliages, ils provenaient de la fabrique de produits chimiques de M. Trommsdorff; ils m'ont été vendus comme purs. D'ailleurs, ils se trouvent alliés en si petites quantités qu'il n'y a pas lieu de tenir compte des impuretés qu'ils pourraient renfermer.

PRÉPARATION DES BISMUTHS.

Purification du bismuth commercial.

Première méthode. — 250^{gr} environ du métal ont été dissous dans HNO^3; la solution est portée à l'ébullition dans une soucoupe en porcelaine où l'on verse de l'acide chlorhydrique concentré. Pour transformer tout le nitrate en chlorure de bismuth, on recommence cette opération un nombre suffisant de fois, jusqu'à ce que la présence de HNO^3 ne puisse plus être constatée. Le résidu est alors dissous dans HCl.

On ajoute petit à petit de l'alcool; une grande partie du plomb se précipite à l'état de chlorure de plomb, qu'on enlève par filtration. La solution de bismuth est répartie dans 10 gobelets de verre d'une capacité de 4^{lit} environ. Le bismuth y est précipité à l'état d'oxychlorure par addition d'eau.

Le précipité obtenu est décanté et lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que l'on ne trouve plus de trace de HCl. En-

suite on dissout de nouveau dans HCl, on précipite le bismuth à l'état d'oxychlorure, et on lave à l'eau. Cette série d'opérations est répétée douze fois.

Le précipité obtenu finalement est de nouveau lavé avec soin, puis dissous dans HCl. On précipite ensuite le bismuth de cette solution étendue d'eau, au moyen d'ammoniaque et de carbonate ammonique. Après décantation, le précipité est lavé à l'eau jusqu'à complète disparition de NH^3 et dissous dans HCl. Cette précipitation est répétée trois fois.

Enfin on dissout le précipité dans HCl et on transforme le chlorure en oxychlorure au moyen d'eau. Le précipité final, entièrement privé d'acide, est séché, mélangé avec KCN et réduit.

Le bismuth métallique est encore purifié par une nouvelle fusion avec KCN.

Les bismuths Classen I et Classen III ont été préparés sous la direction de M. le professeur A. Classen, au laboratoire de Chimie analytique de l'École polytechnique d'Aix-la-Chapelle. Le bismuth Classen I a été préparé par M. Nörrenberg; le Classen III, par M. Magdeburg, au moyen du bismuth *purissimum* de la maison Schuchardt, de Goerlitz.

Enfin, nous devons le bismuth Classen II à l'obligeance de M. Classen lui-même.

Deuxième méthode. — Le produit qui a été employé dans cette deuxième méthode est le sous-nitrate de bismuth *purissimum* du Dr Marquardt, à Bonn, que Marignac a employé pour la détermination du poids atomique du bismuth.

1^{kg} de ce produit est dissous dans HCl et la solution est répartie dans 22 vases, d'une capacité de 4^{lit}, et remplis d'eau. Le précipité d'oxychlorure est lavé à l'eau jusqu'à disparition complète de HCl. La dissolution dans HCl et la précipitation par l'eau sont répétées trois fois. Ensuite on dissout de nouveau le précipité dans HCl, on précipite avec l'ammoniaque et le carbonate ammonique,

et on lave à l'eau, d'une façon complète. Ces précipitations sont aussi répétées trois fois.

Finalement, on redissout dans HCl et l'on obtient par addition d'eau l'oxychlorure de bismuth, que l'on réduit au moyen de cyanure de potassium et de soude.

Troisième méthode.— Le métal purifié par les méthodes précédentes est soumis à l'électrolyse, pour lui enlever complètement le plomb. M. le professeur Classen, occupé en ce moment à la détermination du poids atomique du bismuth, se propose de décrire en détail cette méthode électrolytique.

RECHERCHES SPECTRALES.

Pour produire le spectre du bismuth, on a fait éclater, entre des tiges de ce métal, l'étincelle électrique produite par une grande bobine Ruhmkorff, en intercalant une bouteille de Leyde. L'instrument employé était un spectromètre de Meyerstein avec un prisme de Schröder, à vision directe, composé de cinq prismes. On faisait la fente assez large, afin d'avoir un spectre bien lum neux.

Avec une dispersion moindre, fournie par un beau prisme de Merz, le spectre était encore plus lumineux.

Il était intéressant de comparer le procédé d'observation que je viens d'indiquer avec celui qui consiste à faire passer la décharge électrique à travers des électrodes de platine, dans un tube à réactions contenant une dissolution saline du métal. Ce mode opératoire a été employé également, le restant du dispositif étant conservé.

On peut se convaincre alors expérimentalement, ce qui est d'une certaine importance pour les chimistes, que *la première méthode est incomparablement plus certaine et plus précise que l'autre.*

En examinant au spectroscope le bismuth Trommsdorff dernier, on y reconnaît la présence du sodium et du cuivre. Les deux raies caractéristiques D_1, D_2 du sodium persistent, alors même que la surface des tiges de bismuth

a été bien nettoyée par une longue immersion dans l'acide nitrique. Le métal ne contient que des traces de plomb.

Les autres bismuths ne renferment pas de cuivre et pas de sodium.

Les *traces* de plomb qui existent dans les bismuths Classen I, II, III, IV et dans le métal Trommsdorff dernier sont toujours très faibles; aussi je n'ai pu les constater, avec certitude, que par le procédé suivant :

Après avoir substitué aux tiges de bismuth primitives d'autres tiges en plomb, de manière à produire un beau spectre de ce dernier métal, on installe le point de croisement des fils du réticule de la lunette du spectromètre sur la ligne la plus visible du spectre du plomb, puis on remplace les tiges de plomb par celles de bismuth.

Le bismuth Classen I a fait voir la ligne très caractéristique du plomb, de longueur d'onde 5610,4.

Dans les métaux Classen II et Trommsdorff dernier, on retrouve cette même ligne, mais beaucoup plus faiblement.

Les produits Classen III et Classen IV contiennent également du plomb.

En résumé, tous ces métaux renferment du plomb en quantités variables; le Classen II et le Trommsdorff dernier en renferment le moins.

Quant au bismuth obtenu par électrolyse, l'analyse spectrale n'a pu y trouver aucune impureté.

L'examen spectral très minutieux des divers produits préparés avec le plus grand soin par un chimiste aussi distingué que le professeur Classen nous autorise à dire qu'*on ne peut préparer, d'une manière certaine, du bismuth pur par précipitation. Le métal électrolysé peut seul être considéré comme chimiquement pur.*

En faisant l'électrolyse des solutions des bismuths, dans lesquels l'analyse spectrale avait décelé des traces de plomb, on a trouvé au pôle positif une couche faible, mais très visible, de peroxyde de plomb.

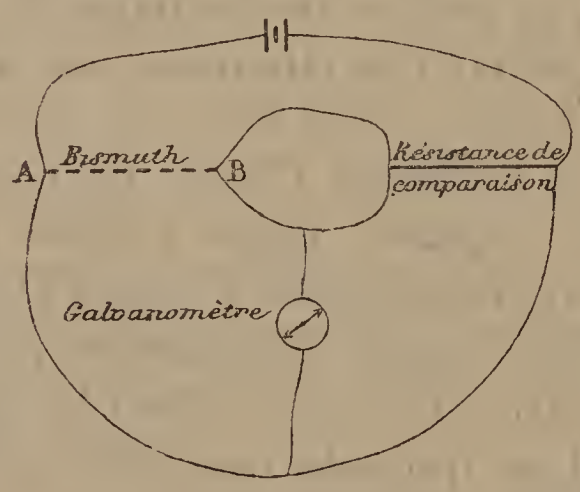
MESURE DES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES ET CALCUL DES VALEURS ABSOLUES.

Les fils de bismuth ont été placés dans un grand bain d'eau, dans lequel on remuait continuellement un agitateur. Un thermomètre indiquait la température, qui restait suffisamment constante pendant toute une expérience. On a mesuré les résistances électriques par la méthode de Thomson, en se servant du galvanomètre apériodique de Siemens, dont l'aimant est en forme de cloche.

Afin d'éviter l'échauffement des fils de bismuth par le passage du courant électrique, on n'a employé qu'un seul élément Grove. Un commutateur à bascule laissait passer le courant dans le bismuth seulement le temps nécessaire aux mesures. Les déviations du miroir du galvanomètre étaient observées dans une lunette portant une échelle graduée, dont chaque division valait 2^{mm}, et placée à 7^{m} environ du miroir. Il était possible, avec ce dispositif, d'observer les plus petites variations de la résistance électrique.

Pour éviter des calculs inutiles et souvent peu exacts, je n'ai pas opéré ici comme dans ma *Communication*

Fig. 1.



préliminaire; j'ai soudé deux conducteurs à chaque extrémité des tiges de bismuth, comme l'indique la figure ci-

contre. De cette façon, on mesurait directement la résistance électrique de la tige de bismuth comprise entre les soudures A et B.

Pour déterminer les valeurs absolues des résistances à 0° des tiges trempées, il a fallu calculer la section moyenne de ces tiges, au moyen du poids, de la densité et de la longueur de ces tiges. On ne commet pas d'erreur sensible, en prenant 9,82 pour la densité du bismuth et des alliages que nous avons étudiés, car le plomb et l'étain s'y trouvent toujours en très petites quantités. D'ailleurs, une cause d'erreur plus forte est la détermination exacte de la longueur de la tige de bismuth comprise entre les deux soudures.

Pour les tiges lentement refroidies, la difficulté est plus grande, attendu que le bismuth adhère assez fortement aux tubes de verre dans lesquels il se trouve (1) et que l'on ne peut considérer ces tubes comme cylindriques. Malgré toutes les précautions, il est impossible de casser le verre de manière à mettre à nu le métal sur toute sa longueur, en laissant intacte la tige de bismuth. Aussi j'ai mesuré au sphéromètre les diamètres de la tige de bismuth à ses deux extrémités et en son milieu ; et j'ai considéré la tige comme formée de deux troncs de cône accolés par la petite base. Il était alors commode de calculer la valeur de la conductibilité électrique à 0° ; par exemple, en se servant de la formule donnée par Siemens (2), ou bien en calculant la section d'un cylindre ayant pour hauteur la longueur de la tige de bismuth et le même volume que les deux troncs de cône réunis. La section de ce cylindre peut alors être considérée comme la section moyenne de la tige.

Toutes les valeurs absolues que je donne plus loin ne

---

(1) Righi, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 132; 1884.

(2) *Annalen der Physik*, Bd. CX, p. 3; 1860, ou F. Kohlrausch, *Guide de Physique pratique*, édit. française, p. 222.

sont donc que des approximations, mais se rapprochant cependant beaucoup de la vérité.

RÉSULTATS DES MESURES ÉLECTRIQUES.

Les Tableaux suivants contiennent, dans la colonne W, les résistances électriques telles que je les ai mesurées, c'est-à-dire en unités Siemens, aux différentes températures données par le thermomètre centigrade. On trouvera également, pour chaque bismuth, la valeur de la résistance électrique spécifique R_0 à la température de 0°, en unités C.G.S., et le coefficient de variation de la résistance électrique entre 0° et 100°, c'est-à-dire la quantité K de l'équation $R_t = R_0(1 + Kt)$.

BISMUTHS.

1° *Tiges lentement refroidies.*

Bismuths.	Température.	W.	K. (1)	R_0.
	0°			
Trommsdorff dernier.	0	0,1390		
	19	0,1462	+ 0,00325	$10^3 \times 109,90$
	49,1	0,1590		
	99,6	0,1840		
Classen I.	0	0,2875		
	19,1	0,2882	+ 0,00076	
	49,2	0,2922		
	99,6	0,3095		
Classen II.	0	0,1615		
	16,7	0,1680	+ 0,00299	$10^3 \times 124,69$
	49,6	0,1828		
	99,5	0,2096		
Classen III (1re tige).	0	0,2407		
	20,5	0,2439	+ 0,00132	$10^3 \times 156,74$
	49,7	0,2509		
	99,8	0,2725		

(1) Variation pour 1°, entre 0° et 100°.

Bismuths.	Températures.	W.	K.	R_0.
Classen III. (2e tige).	0	0,2447		
	20,5	0,2500	+ 0,00161	
	49,8	0,2595		
	99,8	0,2841		
Classen IV. (1re tige).	0	0,2036		
	20,3	0,2063		
	99,8	0,2302		
	On laisse refroidir lentement.			
	0	0,2043		
	19,9	0,2066		
	On chauffe jusqu'à 100°; on laisse refroidir lentement.			
	0	0,2048		
	20	0,2069	+ 0,00126	$10^3 \times 170,07$
	52,5	0,2136		
	99,6	0,2305		
	On laisse de nouveau refroidir lentement, et l'on trouve que les valeurs restent maintenant constantes.			
Classen IV (2e tige).	0	0,1790		
	20,2	0,1806		
	99,8	0,1998		
	On laisse refroidir lentement.			
	0	0,1794		
	20	0,1810		
	On chauffe à 100°; on laisse refroidir lentement.			
	0	0,1798		
	20	0,1810		
	52	0,1861	+ 0,00113	$10^3 \times 168,35$
	99,6	0,2000		
	On laisse refroidir de nouveau lentement, et l'on trouve que les valeurs restent maintenant constantes.			
Bismuth Classen électrolysé pur (1re tige).	0	0,1031		
	99,61	0,1490	+ 0,00447	
	On laisse refroidir très lentement.			
	0	0,1032		
	99,65	0,1491		
	On laisse encore refroidir très lentement.			
	0	0,1032	de 0° à 19°,5 : + 0,00412	
	19,5	0,1115	de 0° à 55° : + 0,00426	
	55,	0,1274	de 0° à 99°,72 : + 0,00447	
	99,72	0,1493		

Bismuths.	Températures.	W.	K.	R_0.
	0			
Bismuth Classen électrolysé pur (2e tige) (1).	0	0,0912		
	99,6	0,1322		
	On laisse refroidir très lentement.			
	0	0,0913	de 0° à 22°,1 : + 0,00411	
	22,1	0,0996	de 0° à 56° : + 0,00426	
	56	0,1131	de 0° à 99°,7 : + 0,00450	$10^3 \times 107,99$
	99,7	0,1323		

2° *Tiges trempées.*

Trommsdoff dernier.	0	0,0965		
	17,6	0,0988	+ 0,00199	$10^3 \times 139,86$
	49,3	0,1040		
	99,7	0,1157		
Classen I.	0	0,1745		
	17,5	0,1729	— 0,000603	$10^3 \times 246,91$
	49,1	0,1687		
	99,7	0,1640		
Classen II (1re tige).	0	0,1275		
	16,7	0,1287	+ 0,00106	$10^3 \times 166,66$
	49,7	0,1319		
	99,5	0,1410		
Classen II (2e tige).	0	0,1292		
	16,9	0,1310	+ 0,00128	$10^3 \times 157,48$
	50,3	0,1353		
	99	0,1456		
Classen II (3e tige).	0	0,1205		
	18	0,1215		
	99,8	0,1342		
	On laisse refroidir lentement.			
	0	0,1203		
	99,7	0,1343	+ 0,00116	$10^3 \times 163,40$
	Une nouvelle étude a montré que les résistances restaient maintenant constantes.			

(1) Nous croyons intéressant de donner, pour le bismuth électrolysé pur, les valeurs de l'influence du magnétisme sur la résistance électrique.

ΔW étant la différence entre la résistance électrique dans le champ et hors du champ magnétique, on a

Températures.	$100 \frac{\Delta W}{W}$	Intensité du champ magnétique.
0°	2,9	1650 unités C. G. S. environ.
99°,7	0,415	

Bismuths.	Températures.	W.	K.	R_0.
Classen III (1re tige).	0	0,1135		
	19,7	0,1127		
	99,8	0,1139		
	On laisse lentement refroidir.			
	0	0,1128		
	20	0,1121		
	48	0,1114	+ 0,00009	$10^3 \times 204,50$
	99,8	0,1138		
	Une nouvelle étude de la résistance électrique de 0° à 100° a montré que les valeurs restaient constantes.			
Classen III (2e tige).	0	0,1372		
	20	0,1363		
	99,8	0,1372		
	On laisse lentement refroidir.			
	0	0,1364		
	20	0,1355		
	48	0,1346	+ 0,00005	$10^3 \times 208,33$
	99,8	0,1371		
	Une nouvelle étude, de 0° à 100°, a montré que les valeurs des résistances restaient maintenant constantes.			
Classen IV (1re tige).	16,6	0,1301		
	49,6	0,1285		
	99,7	0,1301		
	On laisse refroidir assez lentement.			
	0	0,1307		
	16,6	0,1295		
	49,3	0,1281	— 0,00004	$10^3 \times 207,47$
	99,7	0,1302		
	Une nouvelle étude, de 0° à 100°, a montré que les valeurs des résistances restaient maintenant constantes.			
Classen IV (2e tige).	16,5	0,1507		
	49,6	0,1486		
	99,7	0,1501		
	On laisse refroidir assez lentement.			
	0	0,1512		
	16,5	0,1500		
	49,5	0,1479	— 0,00008	$10^3 \times 212,94$
	99,7	0,1500		
	Une nouvelle étude, de 0° à 100°, a montré que les valeurs des résistances restaient maintenant constantes.			

Bismuths.	Températures.	W.	K.	R_0.
Bismuth Classen électrolysé pur (1re tige).	0			
	0	0,0965		
	99,6	0,1382	+ 0,00434	
Bismuth Classen électrolysé pur (2e tige) (1).	0	0,0952		
	99,6	0,1370		
	On laisse refroidir très lentement.			
	0	0,0950	de 0° à 21°,9 : + 0,00399	
	21,9	0,1053	de 0° à 56°,1 : + 0,00422	$10^3 \times 108,69$
	56,1	0,1175	de 0° à 99°,7 : + 0,00445	
	99,7	0,1372		

3° *Fils comprimés.*

Classen II (1re tige).	20,6	0,1300		
	On observe que la résistance électrique se modifie d'une manière permanente chaque fois que l'on a chauffé la tige de bismuth. Finalement, après avoir chauffé plusieurs fois la tige de bismuth de 0° à 100°, et l'avoir laissée se refroidir, de 100° à 0°, on trouve des valeurs constantes. Nous ne pouvons dire quelle est la cause de cette modification de la résistance, mais ce n'est certainement pas une altération des contacts.			
	0	0,1250		
	22	0,1215	— 0,00049	$10^3 \times 236,96$
	99,4	0,1189		
Classen II (2e tige).	20,5	0,1353		
	Même observation que ci-dessus.			
	0	0,1352		
	21,9	0,1302	— 0,00083	$10^3 \times 251,26$
	99,3	0,1241		

(1) Nous croyons intéressant de donner, pour cette tige trempée, la valeur de l'action magnétique, comme nous l'avons fait plus haut :

Températures.	$100 \frac{\Delta W}{W}$.	Intensité du champ magnétique.
0°	2,89	1560 unités C. G. S. environ.
99°,7	0,402	

Bismuths.	Températures.	W.	K.	R_0.
	0			
Classen II (3e tige).	0	0,1019		
	18	0,0978		
	99,8	0,0913		
	On laisse refroidir lentement.			
	0	0,1024		
	99,7	0,0916	— 0,00105	$10^3 \times 268,10$
	Une nouvelle étude a montré que les résistances restaient constantes.			

ALLIAGES AVEC L'ÉTAIN.

1° *Tiges lentement refroidies.*

Alliages.	Températures.	W.	R_0.
	0		
Bismuth Trommsdorff dernier + étain. $0^{gr},5$ Sn pour 100^{gr} Bi.	0	0,2670	
	19	0,2710	$10^3 \times 458,71$
	49	0,2715	
	99,6	0,2623	
Bi Classen II + Sn. $0^{gr},53$ Sn pour 100^{gr} Bi.	0	0,6790	
	16,7	0,6917	$10^3 \times 416,66$
	49,6	0,6890	
	99,5	0,6546	

2° *Tiges trempées.*

Bi Trommsdorff dernier + Sn. $0^{gr},5$ Sn pour 100^{gr} Bi.	0	0,1960	
	17,7	0,2020	
	49,3	0,2083	$10^3 \times 346,02$
	99,7	0,2095	
Bi Classen I + Sn. $0^{gr},5$ Sn pour 100^{gr} Bi.	0	0,1795	
	17,5	0,1844	$10^3 \times 354,61$
	49,2	0,1905	
	99,7	0,1915	
Bi Classen II + Sn. $0^{gr},53$ Sn pour 100^{gr} Bi.	0	0,2561	
	16,7	0,2637	$10^3 \times 349,65$
	49,9	0,2735	
	99,5	0,2780	

ALLIAGES AVEC LE PLOMB.

1° *Tiges lentement refroidies.*

Alliages.	Températures.	W.	R_0.
Bi Trommsdorff dernier + Pb. 0gr,5 Pb pour 100gr Bi.	0°	0,2125	
	19,1	0,2122	
	49	0,2127	
	99,6	0,2200	
Bi Classen I + Pb. 0gr,5 Pb pour 100gr Bi.	0	0,4037	
	19	0,3887	$10^0 \times 362,32$
	49,1	0,3690	
	99,6	0,3530	

2° *Tiges trempées.*

Bi Trommsdorff dernier + Pb. 0gr,5 Pb pour 100gr Bi.	0	0,1420	
	17,6	0,1425	$10^3 \times 245,70$
	49,2	0,1400	
	99,7	0,1365	
Bi Classen I + Pb. 0gr,5 Pb pour 100gr Bi.	0	0,1475	
	17,5	0,1485	$10^3 \times 274,27$
	49,1	0,1470	
	99,7	0,1414	

CONCLUSIONS.

J'ai observé que les résistances électriques de quelques tiges se modifient d'une manière permanente après la première chauffe; mais, une fois que les valeurs demeurent constantes, elles ne changent plus, même après plusieurs mois. M. Leduc a observé un phénomène analogue (1).

Les tiges d'un même bismuth, trempées ou lentement refroidies, dans des conditions semblables, donnent pour la résistance à 0° et le coefficient de variation avec la température des valeurs assez voisines.

Le mode de trempe et de refroidissement lent restent donc sensiblement les mêmes pour les divers échantillons. Ce n'est donc pas là qu'il faut chercher la cause des

(1) Leduc, *Thèse de Doctorat*, p. 30.

grandes variations que l'on observe d'un bismuth à l'autre.

La structure moléculaire, que j'ai modifiée par la trempe et la compression, altère beaucoup les propriétés électriques des bismuths *impurs*. Au contraire, la trempe paraît sans action sur le bismuth pur; ainsi, la résistance électrique à 0° est :

Pour le bismuth électrolysé lentement refroidi...	$10^3 \times 107,99$
et pour le même métal trempé.....	$10^3 \times 108,69$

Le coefficient de variation avec la température et l'influence du magnétisme sont à fort peu près les mêmes pour ces deux échantillons, et le coefficient de variation avec la température est *positif*.

Pour les bismuths impurs, l'influence de la trempe est de diminuer le coefficient K, qui peut même devenir négatif. L'action de la compression paraît être encore plus grande. Quant aux valeurs absolues de la résistance électrique à 0°, elles augmentent sous l'action de la trempe et de la compression.

Si l'on compare les résultats obtenus avec le bismuth électrolysé avec ceux que donnent les autres bismuths, on verra que les traces de plomb ont pour effet de produire une diminution dans la valeur de K et une augmentation de R_0. On peut d'ailleurs voir que, pour les métaux impurs, une grande valeur de R_0 correspond, en général, à une petite valeur de K. Quant aux alliages des bismuths impurs avec le plomb et l'étain, ils prouvent que ces derniers métaux contribuent à augmenter R_0, et peuvent aussi, dans certains cas, produire une valeur de K négative.

Le bismuth électrolysé présente une particularité que n'offrent pas les bismuths impurs. Le coefficient K reste sensiblement le même aux diverses températures comprises entre 0° et 100°, ce qui peut encore être considéré comme une preuve de la pureté du métal.

Enfin, on peut faire remarquer que, de toutes les méthodes physiques et chimiques, la détermination de la

conductibilité électrique est certainement la plus précise et la plus sensible pour reconnaître si le bismuth est pur, et surtout s'il ne contient pas des traces de plomb.

Alors que l'analyse spectrale et le procédé électrolytique découvrent à peine l'existence du plomb dans le bismuth Classen II, par exemple, l'étude de la résistance électrique conduit à des différences très grandes.

Si l'on considère toutes les difficultés que j'ai rencontrées pour me procurer le métal pur, et les nombreuses mesures électriques que j'ai dû faire, pour ainsi dire inutilement, on restera convaincu qu'il est toujours prudent, avant d'étudier les propriétés physiques d'un métal, de le soumettre à une analyse spectrale minutieuse pour s'assurer de sa pureté.

Les divergences que j'ai signalées au début entre les résultats des physiciens s'expliquent facilement par la rareté du bismuth pur.

Il est regrettable que je n'aie pas eu une quantité de bismuth pur suffisante pour pouvoir étudier le bismuth électrolysé comprimé et ses alliages avec l'étain et le plomb.

En examinant l'influence si grande de traces très faibles de plomb, il est permis de supposer que ce métal étranger modifie la structure moléculaire du bismuth d'une façon considérable; malheureusement, un examen au microscope ne peut guère donner un résultat ici. Enfin, si l'on rapproche les résultats que nous avons obtenus dans ce Mémoire de ceux que nous avons fait connaître dans notre *Communication préliminaire,* on verra combien les conclusions à déduire des expériences peuvent varier avec la nature des impuretés contenues dans les produits. Aussi la question de la variation de la conductibilité électrique du bismuth avec la température présente surtout une *difficulté d'ordre chimique*, et l'on ne peut assez recommander aux physiciens de faire connaître, dans leurs travaux, le mode de préparation et, si possible, les résultats de l'analyse chimique des bismuths qu'ils ont examinés.

Bismuths.	Lentement refroidis.		Trempés.		Comprimés.	
	R_0.	K (1).	R_0.	K.	R_0.	K.
Trommsdorff.....	$10^3 \times 109,90$	0,00325	$10^3 \times 139,86$	+ 0,00199	»	»
Classen I.....	»	0,00076	$10^3 \times 246,91$	— 0,000603	»	»
Classen II_a.....	$10^3 \times 124,69$	0,00299	$10^3 \times 166,66$	+ 0,00106	$10^3 \times 236,96$	— 0,00049
» II_b.....	»	»	$10^3 \times 157,48$	+ 0,00128	$10^3 \times 251,26$	— 0,00083
» II_c.....	»	»	$10^3 \times 163,40$	+ 0,00116	$10^3 \times 268,10$	— 0,00105
Classen III_a.....	$10^3 \times 156,74$	0,00132	$10^3 \times 204,50$	+ 0,00009	»	»
» III_b.....	»	0,00101	$10^3 \times 208,33$	+ 0,00005	»	»
Classen IV_a.....	$10^3 \times 170,07$	0,00126	$10^3 \times 207,47$	— 0,00004	»	»
» IV_b.....	$10^3 \times 168,35$	0,00113	$10^3 \times 212,94$	— 0,00008	»	»
Bi électrolysé.....	$10^3 \times 107,99$	0,00429	$10^3 \times 108,69$	+ 0,00422	»	»

(1) Il convient de remarquer que tous les coefficients K de cette colonne verticale sont *positifs*.

Observations.	Expérimentateurs.	R_0.	K.
	Lenz.	$10^3 \times 82,36$	
	Matthiessen.	$10^3 \times 131,50$	
	Matthiessen.	$10^3 \times 125,70$	+ 0,00418
	F. Weber.	$10^3 \times 119,33$	
	L. Lorenz.	$10^3 \times 107,64$	+ 0,00475
Bi lentement refroidi.	Leduc.		+ 0,00455
Lame de Bi.	Leduc.		— 0,00127
	Righi.	$10^3 \times 108,49$	
Lame de Bi.	Von Ettingsh. et Nernst.	$10^3 \times 208,33$	— 0,0012
	C.-L. Weber.		— 0,0006
	Lenard et Howard.		+ 0,0052
Bi lentement refroidi.	Edm. van Aubel.	$10^3 \times 107,99$	+ 0,00429
Bi trempé.	Edm. van Aubel.	$10^3 \times 108,69$	+ 0,00422

Les deux Tableaux ci-dessus permettent de comparer facilement mes résultats avec ceux des autres physiciens. Il semble en résulter que les bismuths étudiés par MM. L. Lorenz et Righi étaient purs :

J'accomplis un bien agréable devoir en témoignant ici ma reconnaissance à MM. les professeurs Wüllner et Classen, qui m'ont fourni avec tant d'amabilité les précieux matériaux qui m'étaient nécessaires pour mes recherches (1).

SUR LA MARCHE DE LA RADIATION SOLAIRE A KIEF PENDANT L'ANNÉE 1888;

PAR M. R. SAVELIEF.

Les observations actinométriques n'étant pas instituées dans les observatoires de Russie, je me suis proposé

(1) Laboratoire de Physique de l'École technique supérieure d'Aix-la-Chapelle.

de combler cette lacune en faisant des observations à Kief.

J'ai observé par de belles journées, à mon domicile, à la gare des marchandises, près de Kief; cette station, située à quelques kilomètres de la ville, se trouve dans de bonnes conditions pour ce genre d'observations; cependant, le voisinage d'une petite rivière coulant dans une vallée peut exercer une influence défavorable. La latitude de la station est $50^{\circ}24'$, et son altitude est d'environ 100^{m}.

Je me suis servi d'un actinomètre de M. Crova, que ce physicien a bien voulu étalonner lui-même avec soin. Les méthodes d'observation et de réduction sont identiques à celles qu'emploie M. Crova.

Les observations étaient faites chaque belle journée, de $10^{h}30^{m}$ à midi. Je rejetais celles pour lesquelles le réchauffement et le refroidissement avant et après l'insolation n'étaient pas assez réguliers, ainsi que celles qui donnaient des valeurs accidentellement déprimées, probablement par suite de l'interposition de vapeurs absorbantes invisibles; enfin je prenais la moyenne des trois à sept observations restantes, qui concordaient généralement à $\pm 0^{cal},08$ près.

Le Tableau suivant contient :

1° L'épaisseur atmosphérique déduite de la distance zénithale du Soleil à midi vrai, calculée au moyen de la formule de Laplace;

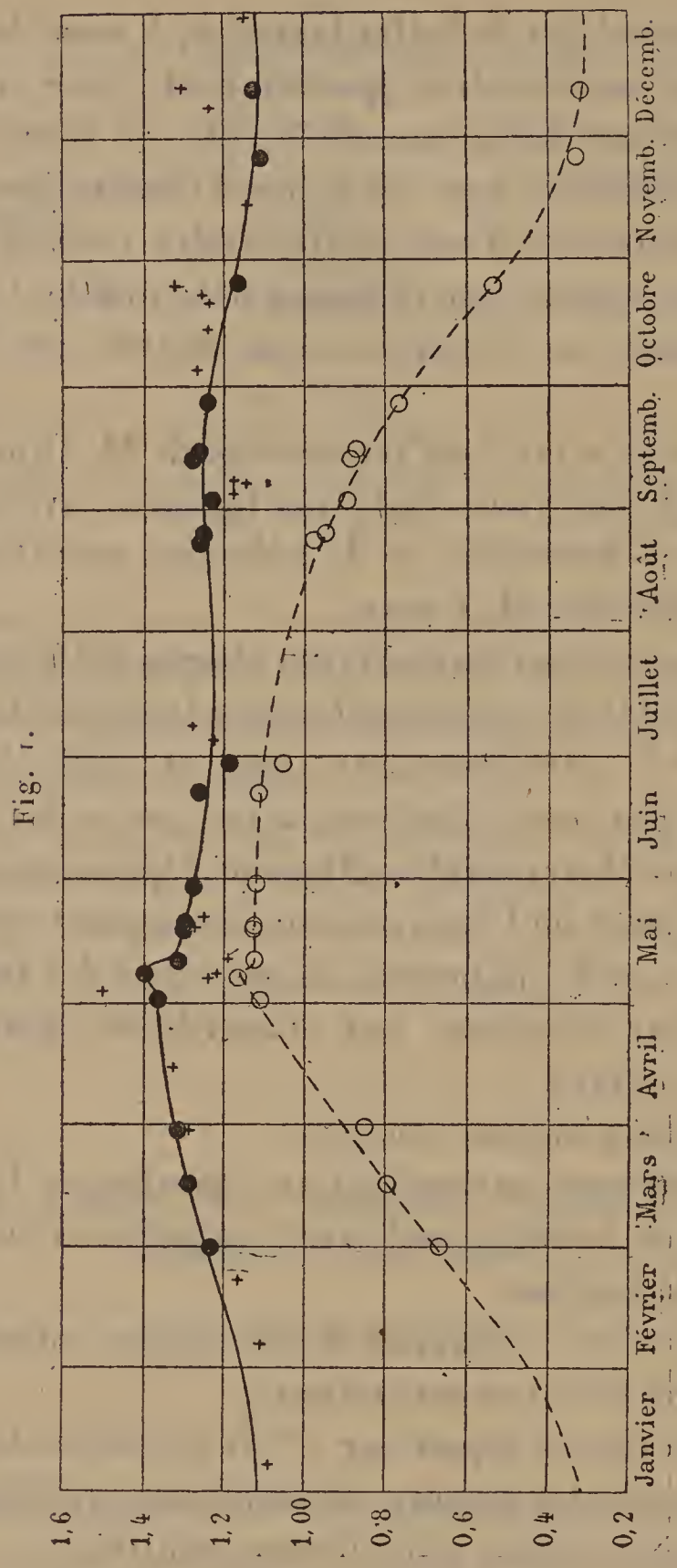
2° Les calories (gramme-degré) reçues normalement à une surface de 1^{cq} en une minute;

3° Les calories reçues sur 1^{cq} de la surface horizontale du sol; ce sont les nombres de la colonne précédente, multipliés par le cosinus de la distance zénithale;

4° Les observations météorologiques ordinaires.

Dans la figure ci-contre, les points noirs représentent les calories reçues normalement; les petits cercles, les

calories reçues à la surface horizontale du sol, et les croix,



les observations de M. le professeur Crova en 1875, à Montpellier.

Mois.	Jours.	Épaisseurs atmosphériques.	Calories reçues normalement.	Calories reçues horizontalement.	Baromètre.	Température.	Tension de la vapeur.	Force et direction du vent.
			c	c	mm	°	mm	
Mars	1	1,87	1,24	0,66	758,5	— 4,3	1,5	NNW 2
»	15	1,63	1,29	0,79	747,6	— 6,3	2,0	NNW 2
»	29	1,55	1,32	0,85	748,7	+16,9	8,4	SSE 4
Mai	2	1,22	1,34	1,11	757,0	17,9	9,1	SE 2
»	8	1,19	1,39	1,16	754,4	12,5	3,8	W 3
»	12	1,18	1,32	1,12	753,8	12,3	4,5	WSW 3
»	19	1,16	1,31	1,13	758,7	25,2	7,3	SW 3
»	20	1,16	1,31	1,13	757,4	26,8	7,7	WSW 3
»	31	1,14	1,28	1,13	755,6	24,2	6,1	SE 2
Juin	22	1,12	1,26	1,12	754,5	20,3	8,4	NNE 3
»	29	1,12	1,18	1,05	745,0	27,1	12,5	SSW 5
Août	25	1,30	1,29	0,97	755,8	22,3	7,3	ENE 2
»	27	1,32	1,25	0,95	756,2	25,3	8,5	E 5
Septembre	3	1,34	1,23	0,90	755,2	25,0	9,5	SE 4
»	11	1,45	1,27	0,88	767,3	19,0	4,9	SE 2
»	12	1,46	1,26	0,87	765,6	21,3	3,7	S 2
»	27	1,63	1,24	0,76	760,8	10,4	3,5	NW 2
Octobre	26	2,24	1,17	0,53	762,5	11,3	5,2	WSW 4
Novembre	28	3,19	1,11	0,34	752,5	+ 7,7	5,0	S 5
Décembre	13	3,49	1,13	0,32	766,7	—18,3	0,6	N 8

De l'examen de la Table numérique et de la courbe, on peut conclure que :

1° L'intensité de la radiation augmente graduellement jusqu'au 8 mai (maximum absolu = 1,39), puis diminue lentement pendant l'été; cette diminution apparaît plus tard en Russie qu'en France, les froids du mois de mai se prolongeant plus tard à mesure qu'on se déplace vers l'est.

2° Le minimum secondaire de l'été se produit à la fin de juin; la comparaison des observations du 12 et du 29 juin montre combien est grande l'influence de la tension de la vapeur d'eau.

3° Au mois de septembre a lieu le maximum secondaire, puis la courbe s'abaisse régulièrement jusqu'au solstice d'hiver.

La courbe des calories reçues sur un plan horizontal est beaucoup plus régulière; on y remarque une dépression qui continue pendant l'été, et son élévation au printemps est plus rapide que son abaissement en automne.

Il est à remarquer que les valeurs obtenues sont presque identiques à celles qu'a trouvées M. Crova à Montpellier; la latitude de cette station étant à peu près de 7° inférieure à celle de Kief, on voit que la transparence calorifique de l'air est plus grande dans cette dernière station qu'à Montpellier, et que la loi des variations annuelles y est presque identique à ce qu'elle est à Montpellier.

18 janvier 1889.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE SOLAIRE FAITE A KIEF;

PAR M. R. SAVELIEF.

Dans la Note précédente, j'ai montré que les observations actinométriques conduisent à ce résultat, que la transparence calorifique de l'atmosphère est plus grande

en Russie qu'en France, surtout en hiver; les déterminations suivantes en donnent une excellente démonstration.

La journée du 7 janvier 1889 a été très belle à Kief; du matin au soir, le ciel a été d'un bleu pur, sans aucun nuage; la vitesse du vent ne dépassait pas 1^m par seconde, et le baromètre est demeuré à peu près invariable.

De 9^h du matin jusqu'au coucher du soleil, j'ai fait, dans mon domicile (station de Kief), presque sans interruption, des observations avec l'actinomètre de M. Crova.

J'ai obtenu ainsi 42 observations; j'en ai éliminé 3, dans le voisinage de midi, qui me donnaient des radiations très faibles ($1^{cal},10$, tandis que j'obtenais 1,15 à 11^h40^m et 1,12 à 12^h48^m); j'ai divisé les 39 observations restantes en 14 séries contenant chacune 2 à 3 observations, dont j'ai pris les moyennes; ces moyennes ne diffèrent que de $\pm 0^{cal},02$ des observations individuelles.

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau suivant, qui contient :

1° Le temps solaire vrai du milieu de chaque série d'observations;

2° La distance zénithale du Soleil;

3° L'épaisseur atmosphérique calculée par la formule de Laplace et ramenée à l'unité en la multipliant par $\frac{H}{760}$;

4° Les petites calories (gramme-degré) reçues normalement en une minute sur 1^{cq};

5° Les observations météorologiques ordinaires.

Heures.	Distances zénithales.	Épaisseurs atmosphériques.	Nombre d'observations d'une série.	Calories.
h m	° ′			Cal
9.29	79.45	5,92	3	0,86
10.11	76.43	4,78	3	1,03
11. 3	73.55	3,87	3	1,10
11.32	73. 5	3,70	2	1,14
11.40	72.58	3,66	3	1,15
12.48	73.36	3,75	3	1,12
1. 5	74.14	3,97	3	1,08

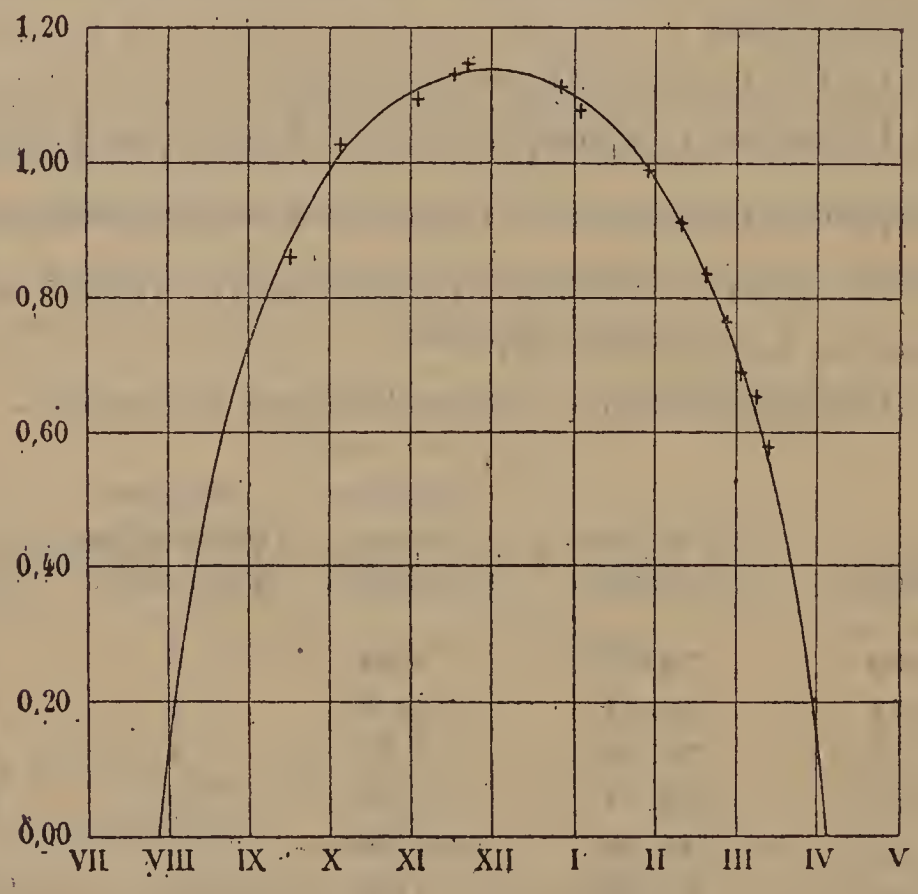
Heures.	Distances zénithales.	Épaisseurs atmosphériques.	Nombre d'observations d'une série.	Calories.
h m	° ′			Cal
1.56	77.13	4,81	3	0,99
2.19	79. 3	5,68	3	0,92
2.40	80.22	6,27	3	0,84
2.52	82. 7	7,52	3	0,77
3. 4	83.23	8,80	3	0,69
3.14	84.28	10,24	2	0,66
3.22	85.23	11,25	2	0,58

Observations météorologiques.

Heures.	Baromètre.	Température.	Humidité absolue.	Humidité relative.	Direction et force du vent.
	mm	° ′	mm		
7h du matin....	765,7	—12.3	1,1	0,61	WNW 1
1 après midi...	766,3	— 6.5	1,3	0,50	W 1
9 du soir.....	765,8	— 8.8	1,7	0,68	O

Dans la *fig.* 1, nous avons représenté la courbe horaire

Fig. 1.



des calories; elle est très régulière et parfaitement symé-

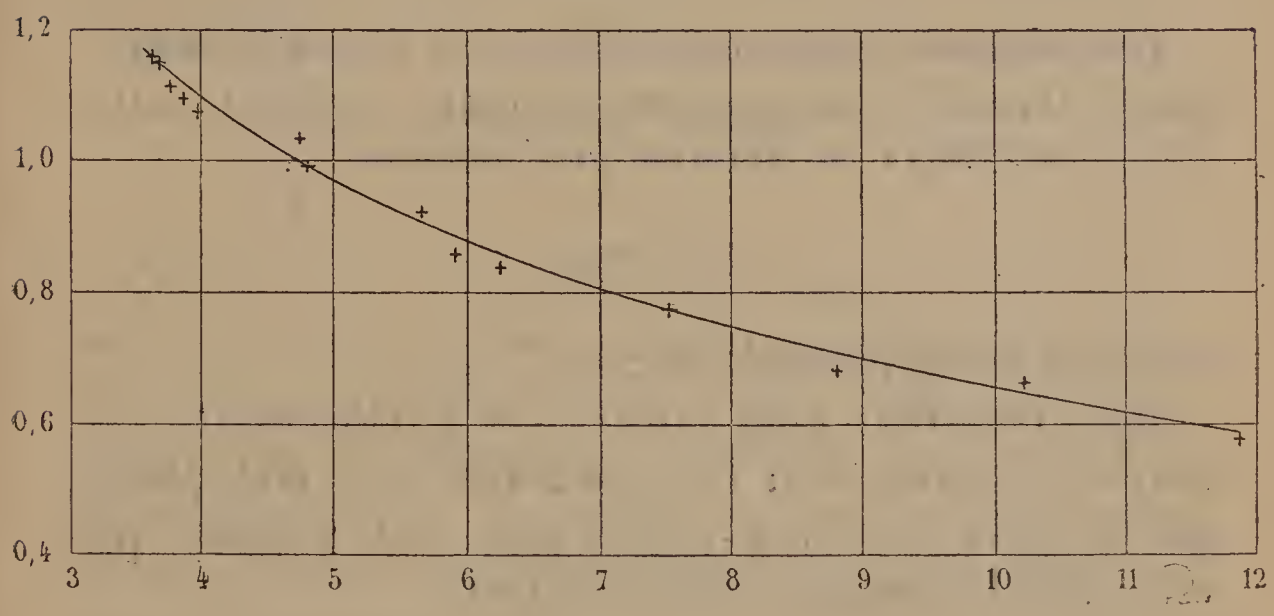
trique par rapport à l'ordonnée de midi. On peut en déduire la constante solaire en employant les formules et la méthode de M. le professeur Crova,

$$y = \frac{Q}{(1+x)^p}, \qquad \text{stg} = \frac{1}{p}(1+x),$$

dans lesquelles y est l'intensité calorifique, x l'épaisseur atmosphérique, Q la constante solaire et p un facteur dépendant de la transmissibilité. Si nous construisons la courbe des valeurs de $\log y$ en fonction de x, nous voyons qu'elle diffère d'une droite, ce qui prouve que la loi simple de Bouguer ne s'applique pas à ce cas.

Au moyen de cette première courbe, nous avons construit celle qui donne les intensités en fonction des masses atmosphériques traversées.

Fig. 2.



Sur cette courbe, nous avons mesuré les ordonnées correspondant aux épaisseurs 4, 5, 6, jusqu'à 11, ainsi que les sous-tangentes; on voit que celles-ci augmentent en progression arithmétique. Nous en avons déduit la valeur de p, qui est

$$p = \frac{1}{1,59} = 0,629,$$

et nous avons calculé la valeur de Q au moyen de la formule précédente. Voici les résultats des mesures et des valeurs calculées :

	ÉPAISSEURS ATMOSPHÉRIQUES x.							
	4	5	6	7	8	9	10	11
Intensités y :								
Mesurées.....	1,098	0,970	0,877	0,805	0,750	0,702	0,622	0,630
Calculées.....	1,101	0,959	0,870	0,800	0,745	0,696	0,672	0,636
Différences	—0,003	+0,011	+ 0,007	+ 0,005	+ 0,005	+ 0,006	— 0,010	—0,006
Valeur de la sous-tangente.....	7,85	9,30	11,05	12,60	14,40	16,00	17,40	»
Différences.....	1,45	1,75	1,55	1,80	1,60	1,40		

Les valeurs de Q ont été calculées au moyen de la première formule ; les quatorze résultats oscillent entre $2^{cal},90$ et $3^{cal},11$, en donnant une moyenne

$$Q = 2^{cal},96,$$

avec une erreur probable de $\pm 0^{cal},02$.

Nous réduirons cette valeur à ce qu'elle serait à la moyenne distance de la Terre au Soleil, en la multipliant par le carré du rayon vecteur pour cette journée, qui est 0,967 ; la constante solaire devient

$$Q = 2^{cal},86.$$

La plus grande valeur de Q obtenue par M. Crova, au moyen de son actinomètre enregistreur, à Montpellier, est $2^{cal},70$, sans réduction au rayon vecteur moyen, et $2^{cal},63$ après cette réduction ; la valeur que j'ai obtenue est donc de 9 pour 100 supérieure à la plus forte de celles

qui ont été directement obtenues au moyen de l'actinomètre.

Il résulte des remarquables observations bolométriques de M. Langley que le rapport de la constante solaire à la quantité de chaleur reçue sur le sol sous l'incidence verticale est 1,57; d'après mes observations, ce rapport serait 1,55; la concordance est aussi grande qu'on puisse le désirer.

Les résultats des déterminations précédentes nous montrent une fois de plus la grande transparence calorifique de l'atmosphère en Russie, surtout en hiver, et quel intérêt il y aurait à développer les observations actinométriques sur divers points du globe, mais plus spécialement en Russie.

18 janvier 1889.

REMARQUES SUR LES OBSERVATIONS DE M. R. SAVELIEF;

PAR M. A. CROVA.

Ces observations sont d'un grand intérêt, car elles nous montrent que la loi des variations annuelles de la radiation solaire est sensiblement la même à Kief qu'à Montpellier; que la transparence calorifique de l'atmosphère est plus grande dans la première station; que la constante solaire déterminée par une belle journée d'hiver en Russie peut atteindre une valeur très voisine de 3^{cal}, dont nous n'avons pu approcher, M. Houdaille et moi, qu'en installant un actinomètre enregistreur au sommet du mont Ventoux, et qui atteint presque le nombre obtenu par M. Langley dans ses remarquables recherches au sommet du Peakes Peak du Colorado; enfin la dépression de midi, observée à Montpellier, s'est aussi accusée à Kief.

Je ne doute pas que ces analogies ne s'accentuent da-

vantage si l'on installait en Russie un actinomètre enregistreur; il est probable que les oscillations diurnes y seraient plus faibles, surtout en hiver, à cause de la nature continentale du climat; on y obtiendrait certainement un nombre de courbes symétriques et calculables plus considérable qu'à Montpellier, où le voisinage de la mer exerce une influence perturbatrice.

On voit aussi que la valeur la plus probable de la constante solaire diffère peu de 3^{cal}, d'après les observations de M. Langley, de M. Houdaille et moi, et de M. Savelief; l'application de l'enregistrement à des séries d'hiver en Russie, dans des conditions favorables, conduirait probablement à des valeurs supérieures même à 3^{cal}.

Il ne suffit pas d'observer à une grande altitude pour avoir les meilleurs résultats; les basses températures et un climat continental sont aussi d'excellentes conditions; en les réunissant, on pourra obtenir des valeurs encore plus exactes de la constante solaire, et s'occuper alors de rechercher ses variations périodiques.

Enfin, en Météorologie, l'étude de l'intensité de la radiation solaire et de ses variations diurnes et annuelles fournirait des documents précieux pour caractériser les climats.

Il serait à désirer que ces études fussent entreprises dans un certain nombre de stations bien choisies.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE NOUVEAUX DÉRIVÉS DES ÉTHERS ACÉTYLCYANACÉTIQUES;

PAR M. ALF. HELD.

INTRODUCTION.

Depuis la découverte faite par Geuther, en 1863, de l'acétylacétate d'éthyle, de nombreux chimistes ont étudié

ce composé, dont la propriété la plus remarquable, celle qui le rend si propre à fournir de nombreux dérivés, consiste dans la facilité avec laquelle on peut, par l'intermédiaire du sodium, substituer des radicaux simples ou composés, négatifs ou positifs, à deux atomes d'hydrogène.

C'est en collaboration avec M. Haller que nous avons entrepris l'étude des premiers termes de cette nouvelle série, à la suite de ses belles recherches sur les dérivés cyanés de substitution des camphres.

Frappé par le développement des propriétés acides provoqué dans certaines molécules, le camphre, l'éther malonique entre autres, par l'introduction du groupe cyanogène, M. Haller voulut vérifier si, dans un corps d'une constitution analogue à ce dernier, l'éther acétylacétique, les mêmes phénomènes se reproduisaient.

Les recherches que nous avons faites en commun à ce sujet sont consignées dans un Mémoire détaillé, qui paraîtra ultérieurement dans ce Recueil.

Avant d'exposer les résultats obtenus dans mes recherches personnelles, je vais rappeler en deux mots ceux que nous avons obtenus en commun, et qui ont été le point de départ du présent travail.

Nous avons obtenu le dérivé cyané de substitution de l'acétylacétate d'éthyle par trois procédés différents :

1° Par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éther acétylsodacétique;

2° Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther cyanacétique sodé;

3° Par l'action du cyanure de potassium sur l'éther acétylacétique monochloré.

Quel que soit le mode de production, les corps obtenus étaient identiques et jouissent des propriétés générales suivantes :

L'éther acétylcyanacétique cristallise à basse température et fond à 26°.

Il se colore en rouge vif par le perchlorure de fer.

Il jouit de propriétés acides très énergiques et donne avec les alcalis des combinaisons nettement cristallisées.

Il décompose les carbonates métalliques, de calcium, de plomb, de zinc, etc., et fournit des corps parfaitement cristallisés.

Sa constitution, établie par ses modes de production et les produits de décomposition qu'il fournit sous l'influence de la potasse et de l'acide chlorhydrique, peut être représentée par la formule

$$CH^3-CO-CH\begin{cases} CAz \\ CO\,OC^2H^5 \end{cases}.$$

Il existe dans ce groupement un atome d'hydrogène uni au carbone, celui-là même qui est si facilement remplacé par des métaux, qui devait être remplacé par d'autres radicaux.

Ce sont quelques-uns de ces nouveaux dérivés que nous allons étudier dans ce travail.

ACTION DU BROME SUR L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

En faisant agir le brome sur l'acétylacétate d'éthyle, Lippmann (1) a obtenu un produit bromé d'addition répondant à la formule $C^6H^{10}O^3Br^2$, liquide pesant, jaunâtre, d'une odeur particulière et dont la formation n'est accompagnée d'aucun dégagement d'acide bromhydrique.

Conrad (2), en opérant en présence du chloroforme, a obtenu un produit bromé, dont la formation était accompagnée d'un dégagement abondant d'acide bromhydrique et qui, séparé de l'éther acétylacétique, du chloroforme et du brome en excès, constituait un liquide jaunâtre, indistillable et incristallisable, auquel il attribue la formule $C^6H^8Br^2O^3Br^2$.

J'ai essayé de préparer le dérivé bromé de l'éther acétyl-

---

(1) Lippmann, *Zeitschrift f. Chem.*, p. 29; 1869.

(2) Conrad, *Liebig's Annal.*, t. CLXXXVI, p. 232.

cyanacétique et j'ai opéré de la façon suivante : 1^{mol} de cet éther, en solution dans le chloroforme ou dans le sulfure de carbone, a été additionnée par petites portions de 1^{mol} de brome. La température s'élève sensiblement et, après addition de tout le brome, le liquide est chauffé doucement au bain-marie. Il se dégage à ce moment des vapeurs abondantes d'acide bromhydrique.

Au bout de quelque temps, le liquide est additionné d'une solution de carbonate de soude qui, par agitation, s'empare de l'acide bromhydrique resté en dissolution et d'une proportion notable d'éther acétylcyanacétique non transformé, et qu'une addition d'acide sulfurique étendu reprécipite de cette solution alcaline.

La solution chloroformique décantée, lavée à l'eau et desséchée sur le chlorure de calcium, puis décolorée au charbon, est évaporée. Le résidu de cette évaporation constitue un liquide visqueux, jaune orange, se décomposant par distillation, même dans le vide, avec dégagement de vapeurs de brome, d'acide bromhydrique et de bromure de cyanogène.

Il m'a été impossible de purifier ce produit par cristallisation; à — 20°, il était devenu d'une consistance très épaisse, mais sans trace de cristallisation.

J'ai alors abandonné le produit dans le vide pendant plusieurs semaines. Au bout de ce temps, il s'y est formé quelques cristaux presque microscopiques, ayant l'aspect de fines aiguilles, mais qu'il m'a été impossible de séparer du liquide visqueux où ils avaient pris naissance.

J'ai alors soumis directement à l'analyse ce liquide visqueux jaunâtre et les dosages du brome et de l'azote m'ont donné les résultats suivants :

Dosage du brome.

	I.	II.
Poids de la substance.....	0,7454	0,8981
Bromure d'argent trouvé.....	0,8767	1,0468
Brome pour 100.....	50,04	50,36

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Poids de la substance.....	0,5062	0,7104
Ammoniaque trouvée.....	0,025195	0,03717
Azote.....	0,02075	0,03061
Azote pour 100.....	4,10	4,31

Ces résultats ne peuvent s'appliquer au produit monobromé de substitution qui aurait pris naissance d'après la formule

$$CH^3.CO.CH\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^6\end{cases} + Br^2 = HBr$$

$$+ CH^3.CO.CBr\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

Ils se rapprochent beaucoup plus d'un produit bibromé de substitution dans lequel un atome de brome serait venu remplacer un H du groupe CH^3CO, et qui serait représenté par la formule

$$CH^2Br.CO.CBr\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

Le calcul donne pour celui-ci :

	Pour 100.	Trouvé.	
Brome.....	51,11	50,04	50,36
Azote.....	4,47	4,10	4,31

Ce qui est incontestable, c'est que l'un des deux atomes de brome est venu se fixer aux lieu et place du dernier hydrogène du groupe CH^2 primitif. Les deux atomes d'hydrogène de ce groupe sont donc remplacés, l'un par le radical CAz, l'autre par du brome : la conséquence de ce fait, qu'il était d'ailleurs facile de prévoir, est l'insolubilité complète du produit cyanobromé non seulement dans les carbonates alcalins, mais même dans les alcalis caustiques.

Nous retrouverons ce caractère dans tous les composés

où le dernier hydrogène du groupe CH^2 aura été remplacé par un radical simple ou composé.

La difficulté de préparer une quantité un peu notable de cet éther cyanobromé, l'impossibilité de l'obtenir pur et son instabilité relative m'ont empêché d'en faire une étude plus complète.

ACTION DU CHLORE GAZEUX SUR L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

En faisant passer un courant de chlore sec dans une solution d'acétylcyanacétate d'éthyle dans la benzine, j'ai constaté une absorption énergique de ce gaz. La température du liquide s'élève peu à peu, et il se dégage bientôt des torrents d'acide chlorhydrique.

La saturation achevée, on chasse l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique par un courant d'air, puis on agite la solution benzinique avec une solution étendue de soude qui neutralise le produit et en sépare une petite quantité d'éther acétylcyanacétique, que le chlore n'avait pas attaqué. Après décantation et lavage à l'eau, la solution benzinique est desséchée sur le chlorure de calcium, puis soumise à la distillation. Après le départ de la benzine, il reste un résidu liquide, assez visqueux, d'une odeur éthérée, piquante, et provoquant vivement le larmoiement.

Ce liquide, soumis à la distillation dans le vide, distille entre 90° et 105° sous une pression de 20^{mm} à 25^{mm}. Le produit distillé est incolore, limpide, d'une odeur extrêmement irritante, insoluble dans les alcalis. Il se décompose spontanément au bout de quelques jours, en dégageant du chlorure de cyanogène et en devenant jaune foncé, puis brun, et abandonnant finalement une masse résineuse, très visqueuse, brune et très odorante.

L'analyse de ce corps ne m'a pas donné de résultats précis; son mode de production et ses propriétés générales, particulièrement son insolubilité dans les alcalis, permettent de lui attribuer une constitution analogue à celle du

produit bromé ci-dessus mentionné. Sa formule devrait donc être

$$CH^2Cl.CO.CCl\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}.$$

Une seule préparation m'a donné un corps se rapportant à cette composition. J'ai en effet obtenu, pour le dosage du chlore, les résultats suivants :

Dosage du chlore.

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^7ClAzO^3$.
Poids de la substance..	0,3355	0,4562	»
AgCl trouvé.....	0,4319	0,5693	»
Cl pour 100.....	31,82	30,84	31,69

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^7ClAzO^3$.
Poids de la substance..	0,9134	0,8478	»
AzH^3 trouvée.....	0,06757	0,06375	»
Az pour 100.....	6,09	6,19	6,25

Tous les produits obtenus dans les autres opérations, et malgré le soin que j'avais pris de me placer autant que possible dans les mêmes conditions, m'ont donné des résultats différents et une teneur en chlore tantôt supérieure et tantôt inférieure à la quantité théorique.

Ce fait peut s'expliquer de plusieurs manières.

D'abord par la grande tendance que possède ce composé chloré à se décomposer avec perte de chlorure de cyanogène. Duisberg [1], qui a étudié les produits de l'action du brome sur l'acétylacétate d'éthyle, a déjà constaté un fait analogue pour l'acétylmonobromacétate d'éthyle, qui se décompose spontanément à la longue, et très rapidement à chaud, avec dégagement d'acide bromhydrique.

---

[1] Duisberg, *Deutsch. chem. Gesells.*, p. 1378; 1882.

Or, dans le composé cyanochloré que j'ai obtenu, cette décomposition est bien moins surprenante, étant donnés le voisinage immédiat du cyanogène et de l'un des atomes de chlore dans la molécule et leur grande affinité l'un pour l'autre. Nous verrons plus loin, à propos de l'anhydride de la cyanacétone, que j'ai observé un fait absolument identique.

D'un autre côté, Duisberg a constaté que, suivant les proportions de brome et d'acétylacétate d'éthyle mis en présence, on obtenait les dérivés mono, bi, tétra et pentabromés de substitution, dont la séparation est presque impossible. Je n'ai, il est vrai, rien observé de semblable dans l'action du brome sur l'éther acétylcyanacétique, où, quelles que fussent les proportions de l'un et de l'autre composant, j'obtenais toujours le produit bibromé de substitution, avec excès soit de brome, soit d'acétylcyanacétate d'éthyle.

Mais, dans le cas du chlore, on peut admettre que la réaction est moins nette et qu'il se produit un mélange d'éthers cyanés mono, bi et trichloré, dont la séparation est très difficile.

Je me promets, du reste, de revenir plus tard sur cette étude, et me bornerai à constater ici, en négligeant l'introduction d'un second et d'un troisième atome de brome ou de chlore dans la molécule, que la substitution du brome ou du chlore au dernier atome d'hydrogène du groupe CH^2 fait perdre à l'éther acétylcyanacétique les propriétés acides si marquées qu'il possédait.

ÉTHYLACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

$$C^9H^{13}AzO^3 = CH^3.CO.C\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$$

Geuther (1) le premier, puis Wislicenus (2) et ses élèves

(1) GEUTHER, *Jahresb.*, p. 323; 1863.
(2) WISLICENUS, *Deutsch. chem. Gesells.*, p. 685; 1874.

obtinrent des dérivés de l'éther acétylacétique dans lesquels un ou deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 étaient remplacés par des radicaux alcooliques ou acides identiques ou différents, en faisant agir des iodures alcooliques ou des chlorures acides sur l'éther acétylacétique mono ou disodé.

Ils obtinrent ainsi une série de dérivés répondant à la formule générale

$$CH^3.CO.CXY.COOC^2H^5.$$

J. Bonné (1) obtint le benzoylacétylacétate d'éthyle par l'action du chlorure de benzoyle sur l'éther acétylsodacétique; Zeidler, Ehrlich, Conrad (2) préparèrent les éthers allylacétylacétique, mono et dibenzylacétylacétiques, méthyléthylacétylacétique, etc.

Il m'a paru intéressant d'obtenir quelques-uns des dérivés correspondants de l'éther acétylcyanacétique, et j'ai en particulier préparé les dérivés obtenus par substitution des radicaux alcooliques CH^3 et C^2H^5 au dernier hydrogène restant du groupe CH^2.

Pour y arriver, j'ai d'abord suivi le procédé indiqué par Wislicenus, modifié par Conrad et Limpach, et qui consistait à ajouter à une solution dans l'alcool absolu d'une quantité déterminée de sodium une quantité correspondante d'éther acétylcyanacétique, puis à faire réagir sur cette solution d'éther acétylcyanacétique sodé instantanément obtenu une quantité d'éther iodhydrique correspondante au poids de sodium employé.

En chauffant au bain-marie dans un appareil à reflux, je devais séparer par addition d'eau la combinaison éthylcyanée. En opérant de cette façon et en suivant exactement les indications de ces auteurs, je n'ai pu arriver, même après plusieurs heures de contact, à une substitution

---

(1) Bonné, *Deutsch. Chem. Gesells.*, p. 483; 1874.

(2) Zeidler, Ehrlich, Conrad, *Deutsch. chem. Gesells.*, p. 1034; 1875.

même partielle. Je n'ai jamais obtenu par addition d'eau que la séparation de l'iodure d'éthyle absolument intact, et en dissolution aqueuse l'acétylcyanacétate d'éthyle sodé, d'où l'acide sulfurique précipitait l'éther acétylcyanacétique.

Un autre essai, dans lequel j'ai fait agir l'éther iodhydrique sur l'éther acétylcyanacétique sodé cristallisé, sans aucun intermédiaire et en tube scellé, ne m'a pas donné de meilleurs résultats. Disons tout de suite qu'une tentative analogue, réalisée dans ces dernières conditions, pour obtenir le dérivé benzoylé de substitution par l'action du chlorure de benzoyle sur l'éther cyané sodé, a été tout aussi infructueuse.

Dans ces conditions, j'ai cherché à arriver à mon but en intervertissant l'ordre des opérations : au lieu de traiter l'éther acétylcyanacétique sodé par l'iodure d'éthyle, j'ai préparé d'abord l'éther éthylacétylacétique en suivant les indications de Conrad et Limpach, et c'est sur ce produit que j'ai fait agir successivement le sodium, puis le chlorure de cyanogène dans les conditions suivantes : $2^{gr},30$ de sodium étaient dissous dans environ 20^{gr} d'alcool absolu, et à cette dissolution j'ajoutais $15^{gr},80$ d'éther éthylacétylacétique, puis je saturais le mélange de chlorure de cyanogène.

Pendant cette saturation le liquide se trouble, s'échauffe, s'épaissit, et il est souvent utile d'y ajouter de l'alcool absolu pour éviter l'obstruction du tube qui amène le gaz. Quand la réaction n'est plus alcaline, le mélange est additionné d'eau distillée qui provoque la séparation de deux couches liquides : celle qui surnage est constituée en grande partie par l'éther éthylacétylcyanacétique, le liquide aqueux inférieur retenant en dissolution, à l'état de combinaison sodique, l'éther éthylacétylacétique non transformé. Après addition d'acide sulfurique, on l'en extrait à l'éther. Sans décanter, on ajoute de l'éther ordinaire en quantité suffisante pour épuiser tout le liquide,

on laisse reposer et l'on sépare la couche éthérée qui surnage.

Après un lavage à l'eau et une dessiccation sur le chlorure de calcium, elle est soumise à l'évaporation ou à la distillation pour en chasser le dissolvant, et le résidu est distillé dans le vide.

Sous une pression de 20^{mm} à 25^{mm} de mercure, j'ai obtenu ainsi un liquide incolore, bouillant à 103°-105°, d'une odeur éthérée plus douce que celle de l'éther acétylacétique, se colorant en jaune clair au bout de deux jours, puis en brun. Sa densité à + 20° est de 0,976; il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et les solutions alcalines, propriété commune avec les produits chlorés et bromés que j'ai cités plus haut et qui indique une similitude de constitution.

L'analyse de ce corps m'a donné les résultats suivants :

Poids de la substance. 0,1968

	Trouvé.
CO^2	0,4264
H^2O	0,1332

soit, en centièmes,

		Calculé sur $C^9H^{13}AzO^3$.
C pour 100	59,08	59,01
H »	7,53	7,10

Dosage de l'azote.

Poids de la substance. 0,5045

AzH^3 trouvée 0,046555

soit

		Calculé sur $C^9H^{13}AzO^3$
Az pour 100	7,60	7,65

La réaction qui donne naissance à ce composé peut se représenter par

$$CH^3.CO.CNa\begin{cases}C^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + CAzCl = NaCl + CH^3.CO.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}.$$

En ce qui concerne les propriétés chimiques de ce corps, j'ai étudié les produits de décomposition qu'il donne sous l'influence de la potasse.

En effet, si l'éther éthylacétylcyanacétique possède la constitution

$$CH^3.CO.C\begin{cases}CAz\\COOC^2H^5,\\C^2H^5\end{cases}$$

qui permet de lui attribuer son mode de formation et son analogie avec l'éther acétylcyanacétique, la potasse devra, si la décomposition a lieu dans le même sens, dédoubler l'éther éthylcyané d'après la formule

$$CH^3.CO.C\begin{cases}CAz\\COOC^2H^5\\C^2H^5\end{cases} + 4KOH + H^2O$$
$$= CO^3K^2 + CH^3.COOK + AzH^3 + C^2H^6O$$
$$+ [CH^2(C^2H^5).COOK].$$

Nous avons vu en effet que la potasse décompose l'éther acétylcyanacétique d'après l'équation

$$CH^3.CO.CH\begin{cases}CAz\\COO.C^2H^5\end{cases} + 4KHO + H^2O$$
$$= CO^3K^2 + 2CH^3.COOK + AzH^3 + C^2H^6O.$$

C'est-à-dire que, au lieu d'obtenir deux molécules d'acide acétique, je devrais obtenir une molécule d'acide acétique

et une molécule d'acide butyrique normal, les autres produits de décomposition restant les mêmes.

Pour le vérifier, j'ai fait bouillir au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, un mélange d'éther éthylcyané avec une solution alcoolique de potasse, dans les proportions indiquées par la relation ci-dessus. Après cinq à six heures d'ébullition, le liquide, préalablement refroidi, a été additionné d'eau distillée et épuisé à l'éther pour enlever la minime quantité d'éther éthylcyané qui a pu échapper à l'action de la potasse.

La solution aqueuse décantée a été sursaturée par de l'acide sulfurique dilué qui a provoqué un abondant dégagement d'acide carbonique : le liquide ainsi acidulé a été à plusieurs reprises épuisé à l'éther. Les solutions éthérées réunies ont été distillées à basse température, pour en retirer l'éther, et le résidu peu abondant rectifié au thermomètre.

Au-dessous de 100°, il a passé encore un peu d'éther et d'alcool. Entre 100° et 110°, j'ai recueilli quelques gouttes d'un liquide franchement acide, qui n'était autre que de l'acide acétique et qui a été caractérisé qualitativement par ses diverses réactions.

A partir de 110°, le thermomètre s'est élevé rapidement et sans arrêt à 158°, température à laquelle j'ai recueilli environ 1^{gr} à $1^{gr},50$ d'un liquide incolore ayant franchement l'odeur de l'acide butyrique.

La température n'a pas dépassé 158°, et il est resté dans le rectificateur une masse poisseuse noirâtre.

Le liquide, d'odeur butyrique, a été caractérisé d'abord par formation de butyrate d'éthyle dont l'odeur d'ananas est caractéristique. D'autre part, le restant de ce liquide, dissous dans l'eau, a été neutralisé par du carbonate de baryte, et la solution barytique filtrée précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité argentique lavé a été purifié par cristallisation dans l'eau bouillante et les cristaux de butyrate d'argent analysés ont donné :

Poids de la substance.	0,5115
AgCl trouvé.....	0,3750

soit

		Calculé pour $C^4H^7AgO^2$.
Ag pour 100.....	55,21	55,38

J'avais donc ainsi vérifié les prévisions théoriques d'après lesquelles j'assignais à l'éther éthylacétylcyanacétique la constitution représentée par la formule ci-dessus.

MÉTHYLACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce composé a été préparé de la même manière que le précédent. J'ai éprouvé le même insuccès en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'éther acétylcyanacétique sodé, et ne suis arrivé à l'obtenir qu'en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éther méthylacétylacétique sodé en solution alcoolique.

La purification du produit de la réaction, faite comme pour le précédent, m'a donné un liquide incolore, d'une densité de 0,996 à + 20°, bouillant à 90°-92° sous une pression de 20^{mm}; il se décompose spontanément en se colorant, comme le précédent, mais moins vite, et est, comme lui, insoluble dans les alcalis.

L'analyse de ce corps m'a donné :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.	0,2849
CO^2.....	0,5926
H^2O.....	0,1838

soit

		Calculé pour $C^8H^{11}AzO^3$.
C pour 100.....	56,75	56,80
H »	7,10	6,50

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.	0,4106	
AzH^3 trouvée.....	0,04125	
Az.....	0,0340	
		Calculé pour $C^8H^{11}AzO^3$.
Az pour 100.....	8,28	8,28

Par analogie avec le précédent, sa formule de constitution peut être représentée par

$$CH^3.CO.C\begin{cases} CAz \\ -COOC^2H^5, \\ CH^3 \end{cases}$$

et les produits de décomposition sous l'influence de la potasse doivent être les mêmes, à part l'acide butyrique, qui sera remplacé ici par l'acide propionique.

C'est, en effet, ce que l'expérience a démontré.

En faisant bouillir cet éther avec un excès de potasse alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, évaporant à sec et reprenant le résidu par un peu d'eau, puis soumettant à la distillation en présence d'un excès d'acide sulfurique, on obtient d'abord un vif dégagement d'acide carbonique. Puis, un peu au-dessus de 100°, il distille de l'acide acétique, et enfin, vers 140°, j'ai obtenu une petite quantité d'un liquide possédant une odeur forte, rappelant celle de l'acide acétique, et qui, transformé en sel d'argent, m'a donné de fines aiguilles blanches groupées en petites masses.

Ces cristaux, desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique, m'ont donné à l'analye les résultats suivants :

Dosage du métal.

Poids de la substance.	0,4207
AgCl trouvé.....	0,3330
Ag.....	0,25065

		Calculé pour $C^3H^5AgO^2$.
Ag pour 100.....	59,58	59,66

Cérésole [1] était arrivé à isoler de leurs éthers éthyliques les acides acétylacétique, mono et diméthyl et benzyl-acétylacétique, en faisant agir sur les éthers, pendant un temps plus ou moins long, une solution étendue (2,5 pour 100) de potasse en quantité suffisante pour les dissoudre; puis, après quelques jours de contact à froid, il traitait par l'acide sulfurique, épuisait à l'éther, et le résidu de l'évaporation de l'éther était neutralisé par du carbonate de baryte en présence d'un peu d'eau. Il obtenait ainsi une solution d'alkylacétylacétate de baryum qui, par évaporation dans le vide, cristallisait en se décomposant toutefois partiellement, et en donnant un dépôt de carbonate de baryum.

Du sel de baryum desséché, il a pu isoler l'acide correspondant en traitant par l'acide sulfurique et épuisant à l'éther.

Les acides ainsi obtenus et, jusqu'à un certain point, leurs sels de baryte sont peu stables; ils se décomposent déjà à basse température et sous pression réduite, avec départ d'acide carbonique et formation d'acétone. A chaud, cette décomposition est beaucoup plus rapide encore.

Ces réactions peuvent se représenter par les formules

$$(1)\quad CH^3.CO.CH^2.COOC^2H^5 + KHO = C^2H^6O + CH^3.CO.CH^2.COOK,$$

$$(2)\quad 2(CH^3.CO.CH^2.COOK) + H^2O = 2(CH^3.CO.CH^3) + K^2CO^3 + CO^2.$$

J'ai tenté, en suivant le procédé de Cérésole, d'obtenir l'acide acétylcyanacétique et ses dérivés méthylé et éthylé de substitution.

L'acétylcyanacétate d'éthyle se combinant molécule à

---

[1] CÉRÉSOLE, *Deutsch. chem. Gesells.*, p. 1871; 1882.

molécule avec la potasse, pour donner un dérivé métallique bien défini, et agissant ainsi lui-même à la façon d'un acide, je l'ai traité successivement par 1^{mol}, puis par 2^{mol} de potasse en solution très étendue (2 à 2,5 pour 100). La solution de l'éther était instantanée; mais, quelle que fût la proportion de potasse, je n'ai jamais obtenu, après sursaturation par l'acide sulfurique, même après plusieurs semaines et plusieurs mois de contact, que de l'éther acétylcyanacétique non saponifié.

Les éthers éthyl et méthylacétylcyanacétiques insolubles, eux, dans la potasse, étaient traités par la potasse étendue, molécule à molécule, et agités fréquemment. Si la saponification s'était produite, la dissolution se serait faite peu à peu. Ici encore, malgré un contact très prolongé et des agitations répétées, il ne s'est produit aucun changement : l'éther non saponifié restait insoluble dans la solution alcaline, et cette dissolution, acidulée par l'acide sulfurique et épuisée à l'éther, ne lui cédait absolument rien.

J'ai donc dû renoncer à obtenir ces acides par ce moyen ; l'emploi de solutions plus concentrées de potasse (10 pour 100), l'emploi d'eau de baryte, ne m'ont donné à froid aucun résultat non plus, et sitôt que la température s'élève, il y a décomposition complète et dégagement d'ammoniaque.

Il semble donc que l'introduction du groupe CAz dans les molécules

$$CH^3.CO.CH\begin{cases} C^nH^{(2n+1)} \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

imprime à ces éthers une résistance plus grande vis-à-vis des alcalis.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

J'avais espéré, en faisant agir sur l'éther acétylcyanacétique l'ammoniaque, soit sèche, soit en solution aqueuse

ou alcoolique, obtenir l'amide correspondante :

$$CH^3 - CO - CH \begin{cases} CAz \\ CO\,Az\,H^2 \end{cases},$$

composé qui devait, comme l'éther dont il dérivait, jouir de propriétés acides et permettre d'obtenir, par substitution de son dernier atome d'hydrogène du groupe CH^2, une nouvelle série de corps.

Or, lorsqu'on traite cet éther par une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque en léger excès, on obtient une solution limpide qui, par évaporation lente, abandonne de longues aiguilles soyeuses, blanches, très altérables à l'air humide qui les colore rapidement en vert sale.

Cette coloration est accompagnée d'une décomposition, d'une véritable dissociation : en effet, si l'on cherche à dessécher ces cristaux à l'étuve, ou même à la température ordinaire, sous un dessiccateur à acide sulfurique, ils perdent de l'ammoniaque et probablement même un peu d'acide carbonique. Les analyses que j'ai faites de ce corps n'ont jamais pu concorder avec la théorie, ni même entre elles. La quantité de carbone est toujours trop forte, et le devient de plus en plus, à mesure que le produit est de préparation plus ancienne, tandis que le dosage de l'azote donne toujours des nombres trop faibles. J'ai trouvé en effet pour l'azote :

Az pour 100	15,67	15,10	15,27	14,67

alors que la formule $C^7H^{12}Az^2O^3$ correspondant à la combinaison ammoniacale de l'éther acétylcyanacétique

$$CH^3 - CO - C(AzH^4) \begin{cases} CAz \\ CO\,O\,C^2H^5 \end{cases}$$

exige

Az pour 100..... 16,28

Pour le carbone au contraire, au lieu de

C pour 100 = 48,83,

calculé d'après la formule précédente, j'ai trouvé de 49,30 à 50,13.

Un autre essai, consistant à faire agir l'ammoniaque gazeuse et sèche sur l'éther acétylcyanacétique en solution dans l'éther anhydre, m'a donné le même résultat.

Il s'est formé des cristaux blancs, soyeux, identiques à ceux obtenus en employant l'ammoniaque en solution.

Devant ces insuccès répétés, j'ai fait agir sur l'éther acétylcyanacétique une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu, en excès, et à la température de 100°, en tubes scellés.

Disons tout de suite que les résultats obtenus ont été identiques en employant une solution aqueuse d'ammoniaque et chauffant au bain-marie au réfrigérant ascendant.

Je me contenterai donc de décrire le procédé le plus simple, que j'ai toujours employé :

50^{gr} d'éther acétylcyanacétique sont additionnés de 50^{gr} d'ammoniaque en solution aqueuse concentrée et de 100^{gr} d'eau distillée.

Le mélange est chauffé au bain-marie pendant trois heures au moins; pendant ce temps, il se forme dans le tube du réfrigérant une quantité notable de cristaux blancs groupés en étoile, qu'un examen rapide m'a démontré être du carbonate d'ammoniaque.

Pour bien le caractériser, j'ai isolé une certaine quantité de ces cristaux et, après les avoir desséchés entre des doubles de papier buvard, je les ai chauffés en tubes scellés à 130° pendant deux jours. L'urée produite a été purifiée et analysée.

J'ai trouvé :

Poids de la substance... 0^{gr},1854

	Trouvé.	Calculé pour $CO(AzH^2)^2$.
AzH^3.....	0,07799	»
Az.....	0,06424	»
Az pour 100.....	34,65	35,00

Le produit principal de la réaction se trouve dans le liquide aqueux, ammoniacal. Celui-ci, après trois heures de chauffe au bain-marie, abandonne par refroidissement un dépôt cristallin, blanc, quelquefois de longues aiguilles, quand le refroidissement est suffisamment lent.

Ce corps, très peu soluble dans l'eau, se produit toujours en petite quantité (1^{gr} à $1^{gr},50$ à chaque opération).

J'ai séparé ces cristaux et, après lavage à l'eau, les ai purifiés par cristallisation dans l'alcool qui les a abandonnés sous forme de cristaux prismatiques très petits, blancs, répondant à la formule $C^7H^{10}Az^2O^2$.

Les eaux mères ammoniacales, séparées du corps ci-dessus, sont additionnées d'un excès d'acide sulfurique dilué, qui produit d'abord un vif dégagement d'acide carbonique, puis, au bout de peu de temps, un abondant précipité blanc rosé, caillebotté.

Ce précipité est recueilli, lavé et purifié par dissolution dans l'eau bouillante, d'où il se sépare par refroidissement, tantôt sous forme de mamelons volumineux, tantôt sous forme d'une masse caséeuse qu'on essore rapidement et qu'on sèche dans le vide.

Dans les eaux mères où cet acide a pris naissance, j'ai retrouvé, comme produits de décomposition, de l'éther acétylcyanacétique, de l'alcool et de l'acide acétique.

Tel est le procédé le plus simple de préparation de ces deux corps.

Je vais maintenant aborder l'étude détaillée de chacun d'eux.

I. — *Amido-acétylcyanacétate d'éthyle*

$$C^7H^{10}Az^2O^2 = CH^3 - \underset{\underset{AzH^2}{|}}{C} = C \begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \end{cases}.$$

Le premier, celui qui cristallise par refroidissement de la solution ammoniacale aqueuse, se présente après cristal-

lisation dans l'alcool, sous forme de petits cristaux prismatiques, terminés par des pyramides très aiguës, fusibles à 188°, se solidifiant à 183°, se volatilisant sans décomposition à partir de 200° lorsqu'on les chauffe avec précaution; insoluble dans l'éther, l'eau froide et les alcalis, ce corps se dissout facilement dans l'alcool. Ses solutions sont neutres aux réactifs.

Les analyses de ce corps ont été faites dans les mêmes conditions que celles des dérivés dont l'étude va suivre. Tous ces composés sont extrêmement difficiles à brûler : leur combustion, même dans un courant d'oxygène, demande à être conduite avec beaucoup de soins et de précautions si l'on veut arriver à une oxydation complète.

Quant au dosage de l'azote, le procédé usuel à la chaux sodée m'a donné des résultats assez variables. Rarement j'ai obtenu ainsi tout l'azote que renfermait le corps analysé.

Le procédé Kjeldahl modifié, consistant dans la destruction de la matière organique par l'acide sulfurique fumant et dosage de l'ammoniaque dans ce liquide, ne m'a pas toujours donné des résultats très satisfaisants.

J'ai été obligé de recourir dans bien des cas, et pour la vérification des résultats précédemment acquis, au procédé de dosage de l'azote en volume de Dumas, procédé auquel j'ai été moi-même amené à faire quelques modifications.

Celles-ci seront consignées en détail dans un Chapitre spécial, ajouté à la fin de ce travail; en les signalant ici, mon but était d'expliquer pourquoi plusieurs analyses d'un même corps avaient été faites par des procédés différents.

Cela dit, voici les résultats des analyses faites sur le corps neutre, cristallisé dans l'alcool :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	III.
Poids de la substance.	0,3616	0,3334	0,2526
CO^2 trouvé	0,7191	0,6671	0,5044
H^2O »	0,2126	0,1996	0,1558

soit, en centièmes :

				Calculé pour $C^7H^{10}Az^2O^2$.
C pour 100.....	54,24	54,56	54,45	54,54
H »	6,53	6,65	6,85	6,49

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance...	0,3716	0,3430	»
AzH^3 trouvée.....	0,08117	0,07565	»
Az pour 100.....	17,98	18,16	18,18

Dosage de l'azote en volume.

I. Poids de la substance : 0,2262.

Volume 34^{cc}, $t^0 = 7°$, $H = 747,32$, $f = 7,5$;

Az trouvé... 0,040535 soit Az pour 100... 17,92

II. Poids de la substance : 0,2428

Volume $= 37^{cc}$, $t^0 = 7°$, $H = 746$, $f = 7,5$,

Az trouvé..... 0,044033 soit Az pour 100..... 18,13

Ces nombres correspondent à la composition $C^7H^{10}Az^2O^2$, formule qui peut être envisagée comme le produit de l'addition de 1^{mol} d'ammoniaque à 1^{mol} d'éther acétylcyanacétique, avec élimination de 1^{mol} d'eau

$$C^7H^9AzO^3 + AzH^3 = C^7H^{10}Az^2O^2 + H^2O.$$

Ce composé, traité par une solution alcoolique de potasse, molécule à molécule, à la température du bain-marie, a donné un dégagement d'ammoniaque et a régénéré, sans décomposition secondaire, la combinaison potassique de l'éther acétylcyanacétique.

Cette dernière, purifiée par cristallisation dans l'alcool, a été transformée en sel d'argent, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du métal.

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^8AgAzO^3$.
Poids de la substance....	0,2245	0,2874	»
AgCl trouvé.....	0,1230	0,1575	»
Ag soit pour 100.....	41,23	41,24	41,22

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé.
Substance employée.....	0,2818	0,3687	»
CO^2 trouvé.....	0,3280	0,4258	»
H^2O »	0,0787	0,1097	»
C soit pour 100.....	31,74	31,49	32,06
H »	3,10	3,30	3,05

Dosage de l'azote :

			Calculé.
Substance employée.....	0,4050	0,4105	»
AzH^2 trouvé.....	0,02640	0,02641	»
Az pour 100.....	5,37	5,30	5,34

Les produits du dédoublement de l'éther amido-acétylcyanacétique sous l'influence de la potasse sont donc uniquement de l'ammoniaque et de l'éther acétylcyanacétique.

Reste à interpréter le mode de formation du corps en question et à fixer sa constitution.

Plusieurs interprétations sont possibles :

La première, qui me paraît la plus vraisemblable, peut se traduire par la formule

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CH^3-CO-CH\begin{cases} CAz \\ CO\,OC^2H^5 \end{cases} + AzH^3 \\ = CH^3-\underset{\underset{AzH^2}{|}}{C}=C\begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \end{cases} + H^2O. \end{array}\right.$$

D'après la seconde, la déshydratation s'opérerait seulement aux dépens de l'ammoniaque et du groupe CO, ce

qui donnerait la formule suivante :

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} CH^3-CO-CH\begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \end{cases} + AzH^3 \\ = CH^3-\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}-CH\begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \end{cases} + H^2O. \end{array}\right.$$

Mais, dans cette hypothèse, le corps obtenu devrait encore jouir de propriétés acides, et le résidu CH, placé dans le voisinage immédiat du groupe carboxylique et du radical CAz, devrait pouvoir échanger son hydrogène contre des métaux et donner une nouvelle série de dérivés métalliques, ou tout au moins se dissoudre dans les alcalis, ce qui n'est pas. De plus, si la constitution était celle représentée par la formule (2), on devrait pouvoir obtenir facilement un dérivé nitrosé de substitution dans ce groupe AzH ; or ce composé ne se forme pas.

D'ailleurs, mon hypothèse se trouve confirmée par un travail récent de MM. M. Conrad et W. Eepstein (1), qui ont repris l'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétylacétique.

Avant eux, M. Collie (2) avait obtenu, dans ces conditions, un corps qu'il avait appelé *éther paramido-acétylacétique* et auquel il attribuait l'une des deux formules de constitution suivantes :

$$(1)\quad \underbrace{CH^3-\underset{\underset{AzH^2}{|}}{C}=CH-COOC^2H^5}_{\text{Éther β-amidocrotonique.}}$$

ou

$$(2)\quad \underbrace{CH^3-\underset{\underset{AzH}{|}}{C}-CH^2-COOC^2H^5}_{\text{Éther β-imidobutyrique.}}$$

(1) M. Conrad et W. Eepstein, *Deutsch. chem. Gesells.*, XX, p. 3052.
(2) Collie, *Annal. Chem. Pharm.*, 226, p. 320.

En 1866, Brandes [1], en faisant agir une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque sur l'acétylacétate de méthyle, obtint deux corps : le premier cristallin, fusible à 83°, qu'il appela *méthyldiacétamide,* répondant à la formule $C^5H^9AzO^2$; l'autre liquide, insoluble dans l'eau, répondant à la formule $C^7H^{13}AzO^2$ et qu'il nomma *éthylméthyldiacétamide.*

MM. Conrad et Eepstein, trouvant douteux les résultats de Brandes, ou tout au moins l'interprétation qu'il en donnait, ont repris son travail et ont obtenu par l'action de l'ammoniaque une série de corps tels que :

L'amido-acétylacétate de méthyle,

L'amido-éthyl et l'amidométhylacétylacétate de méthyle,

Les dérivés analogues de l'acétylacétate d'éthyle,

L'amido-acétosuccinate d'éthyle.

De plus, en faisant agir l'ammoniaque dans les mêmes conditions sur l'éther diéthylacétylacétique, il ne s'est produit aucune combinaison analogue.

M. Huckert [2], de son côté, a obtenu, en faisant réagir la méthylamine et la diéthylamine sur l'éther acétylacétique, des dérivés méthylamidés analogues.

Les auteurs concluent donc en faveur de l'adoption de la formule

$$CH^3-\underset{\underset{AzH^2}{|}}{C} = CX-COO\,C^nH^{2n+1},$$

à l'exclusion de celle qui ferait de l'amido-acétylacétate d'éthyle un éther β-imidobutyrique.

Le corps que j'ai obtenu en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther acétylcyanacétique a toutes les allures de ceux obtenus par les auteurs que je viens de citer.

L'impossibilité d'obtenir son dérivé nitrosé et son insolubilité dans les alcalis me permettent d'admettre pour

---

(1) Brandes, *Jenaïsche Zeitschrift,* 3, p. 35.

(2) Huckert, *Deutsch. chem. Gesells.*, XVIII, p. 618.

lui la formule de constitution

$$CH^3 - \underset{\underset{AzH^2}{|}}{C} = C \begin{cases} CAz \\ COO\,C^2H^5 \end{cases},$$

II. — *Acide* $C^7H^6Az^2O^2$.

Je vais aborder maintenant l'étude du deuxième dérivé que m'a fourni l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétylcyanacétique. Ainsi qu'il a été dit plus haut, on le précipite de la solution ammoniacale par l'acide sulfurique dilué, et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Ainsi préparé, ce corps jouit des propriétés suivantes :

Il est très peu soluble dans l'alcool, l'eau froide, insoluble dans l'éther. Il se dissout un peu mieux dans l'alcool bouillant, mais ses solutions s'altèrent rapidement en prenant une coloration rose d'abord, puis vert de plus en plus foncé. Il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, et cette solution possède une réaction acide très prononcée.

Il forme des combinaisons métalliques, pour la plupart bien définies, nettement cristallisées, et qu'on obtient soit en neutralisant sa solution aqueuse par les carbonates alcalins ou alcalino-terreux, soit par double décomposition entre ses sels et les sels solubles métalliques.

Disons tout de suite que, dans la préparation de ce corps et de ses divers dérivés, il est essentiel d'éviter la présence de toute trace de sel de fer, et de n'employer pour les filtrations que du papier rigoureusement lavé à l'acide chlorhydrique, sous peine d'obtenir des corps colorés dont la purification est à peu près impossible. Cet acide et ses combinaisons salines jouissent en effet de la propriété de donner avec les sels ferriques une coloration violette intense, rose en solution extrêmement étendue, coloration qui est fixée par les divers dérivés au moment

de leur cristallisation, sans qu'il soit possible de les en débarrasser.

L'acide pur, desséché dans le vide puis à la température de 100°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	III.	IV.	
Poids de la substance.....	0,2480	0,2270	0,2097	0,2565	
CO^2 trouvé.....	0,5114	0,4681	0,4324	0,5280	
H^2O »	0,0973	0,0936	0,853	0,1028	

soit :

					Calculé pour $C^7H^6Az^2O^2$.
C pour 100.....	56,23	56,23	56,23	56,13	56,00
H »	4,36	4,58	4,51	4,45	4,00

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0,3130	0,2443	0,2561	»	»
AzH^3 trouvé.....	0,0697	0,0544	0,05695	»	»

soit :

Az pour 100.....	18,33	18,33	18,31	»	18,66

Les différences en trop pour le carbone sont dues à cette cause que le corps analysé ainsi que presque tous ses dérivés présentent de très grandes difficultés pour la combustion totale du carbone. J'ai dû, pour y arriver, faire la combustion tout entière dans un courant d'oxygène, et, vu la richesse de tous ces corps en azote, j'ai toujours obtenu, dans ces conditions, une production sensible de vapeurs nitreuses qui sont venues influencer les résultats du dosage de l'acide carbonique.

Je renvoie d'ailleurs, pour plus de détails, en ce qui concerne la partie pratique de ces opérations, au Chapitre final, qui traite des méthodes d'analyse employées.

Le corps dont l'analyse précède possède, disions-nous, des propriétés acides très prononcées et fournit avec la plus grande facilité des combinaisons métalliques dont je vais rapidement passer en revue quelques-unes des plus intéressantes.

Sel de sodium $C^7H^5NaAz^2O^2 + 4H^2O$.

Il s'obtient en saturant exactement à chaud une solution de carbonate de sodium par le composé acide ci-dessus. Par refroidissement de la solution ou par son évaporation lente *à l'abri de l'air,* on obtient des cristaux prismatiques, quelquefois tabulaires, d'assez faible dimension, facilement solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool concentré qui leur enlève leur eau de cristallisation, plus solubles dans l'alcool dilué; mais cette solution s'altère rapidement en devenant verte, puis bleue, au contact de l'air.

Ce sel, comme tous les dérivés solubles de cet acide, donne avec le perchlorure de fer un précipité violet noir en solution concentrée, précipité soluble dans l'eau avec coloration violette intense, encore appréciable en solution extrêmement étendue.

Les analyses de ce sel m'ont donné les résultats suivants :

Dosage de l'eau de cristallisation.

	I.	II.
Poids de la substance sèche à 15°.....	0,5538	0,4826
Perte en H^2O à 120°.	0,1632	0,1435

soit

			Calculé pour $C^7H^5NaAz^2O^2 + 4H^2O$.
H^2O pour 100.....	29,45	29,74	29,50

Dosage du métal.

	I.	II.	III.	
Poids de la substance sèche à 120°	0,4701	0,3907	0,3391	
SO^4Na^2 trouvé	0,1884	0,1567	0,1370	
soit				Calculé.
Na pour 100	13,07	12,99	13,08	13,37

Dosage de l'azote.

Poids de la substance sèche à 120°	0,3608	0,3799		
$Az\,H^3$ trouvé	0,07055	0,074375		
soit				Calculé.
Az pour 100	16,10	16,12	»	16,27

Sel de baryum $(C^7H^5Az^2O^2)^2Ba + 2H^2O$.

C'est le sel qu'on obtient le plus facilement à l'état pur : il suffit de saturer par du carbonate de baryte en excès l'acide précipité par l'acide sulfurique et maintenu en suspension dans l'eau bouillante. La solution neutralisée est filtrée bouillante et donne par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles enchevêtrées qu'on essore et qu'on dessèche rapidement dans le vide.

Le produit desséché constitue une poudre blanche, poreuse, légère, cristalline, assez peu soluble à froid dans l'eau, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool chaud.

Ces cristaux renferment deux molécules d'eau de cristallisation. Chauffés à 140°, ils perdent la presque totalité de cette eau, sans qu'il soit possible cependant de les déshydrater complètement ; car, au-dessus de cette température, ils commencent à se décomposer.

Cette observation a été faite déjà à propos du sel de baryum de l'éther acétylcyanacétique, et j'aurai l'occasion de signaler un fait analogue à propos de l'homologue supérieur du composé dont il s'agit.

L'impossibilité de déshydrater complètement ce sel explique les écarts, assez faibles, donnés par l'analyse :

Dosage de l'eau.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Poids de la substance.....	0,7795	0,7294	0,3856	0,3524	0,6532	
Perte en H^2O à 140°.....	0,0521	0,0512	0,0274	0,0267	0,0515	
soit						Calculé pour $(C^7H^5Az^2O^2)^2Ba + 2H^2O$.
H^2O pour 100.....	6,68	7,02	7,10	7,57	7,88	7,64

Dosage du métal.

Poids de la substance sèche à 140°.....	0,7274	0,6782	0,3582	0,3257	0,6017	
SO^4Ba trouvé.....	0,3820	0,3549	0,1881	0,1705	0,3160	
soit						Calculé pour $(C^7H^5Az^2O^2)^2Ba$.
Ba pour 100.....	30,87	30,76	30,87	30,76	30,87	31,39

Dosage de l'azote.

Poids de la substance sèche à 140°.....	0,4047	0,5162	0,5255	»	»	
AzH^3 trouvé.....	0,0624	0,07947	0,0875	»	»	
soit						Calculé.
Az pour 100.....	12,71	12,68	12,65	»	»	12,87

Sel d'ammoniaque $C^7H^5(AzH^4)Az^2O^2$.

Ce composé peut être considéré comme le point de départ de toutes les autres combinaisons salines du même acide. C'est lui, en effet, qui se forme lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'éther acétylcyanacétique, et c'est en le décomposant par l'acide sulfurique dilué qu'on en retire l'acide ainsi qu'il a été dit plus haut.

On le prépare le plus facilement à l'état de pureté en soumettant à un refroidissement énergique la solution mère séparée par filtration de l'amido-acétylcyanacétate d'éthyle, qui a cristallisé le premier. Il est, de plus, utile de diminuer de moitié la proportion d'eau employée à la préparation, quand on a pour but la préparation de cette combinaison ammoniacale.

On obtient alors facilement, par abaissement de température de ces eaux mères, une abondante masse cristalline qui, essorée, est purifiée par cristallisation dans l'eau chaude.

Ces cristaux, blancs, très petits, sont rapidement desséchés dans le vide, car ils se colorent en vert au bout d'un séjour très court au contact de l'air.

Les analyses de ce sel m'ont donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.....	0,3356	0,3037	»	»	
CO^2 trouvé.....	0,6136	0,5572	»	»	
H^2O »	0,1717	0,1560	»	»	
soit					Calculé pour $C^7H^5(AzH^4)Az^2O^2$.
C pour 100.....	49,85	50,03	»	»	50,29
H »	5,68	5,70	»	»	5,38

Dosage de l'azote total.

Poids de la substance.....	0,4442	0,4203	0,3060	0,4646	
AzH^3 trouvé....	0,13388	0,1266	0,09222	0,141525	
					Calculé.
Az pour 100.....	24,81	24,81	24,82	25,08	25,14

Dosage de l'ammoniaque et de l'azote ammoniacal.

Poids de la substance.....	0,4197	0,4056	»	»	
AzH^3 ammoniacale trouvée..	0,041225	0,039525	»	»	
Ammoniacal.					Calculé.
AzH^3 pour 100..	9,82	9,74	»	»	10,17
Az » ..	8,09	8,02	»	»	8.38

Sel d'argent $C^7H^5AgAz^2O^2$.

Ce sel est celui qui m'a servi à faire l'analyse complète et le dosage des divers éléments qui le composent, bien avant que j'aie pu arriver à préparer dans un état de pureté suffisant l'acide libre lui-même.

Il s'obtient facilement par double décomposition entre le sel de sodium ou de baryum ci-dessus et une quantité de nitrate d'argent dissous, autant que possible rigoureusement équivalente; il est, en effet, assez soluble dans un excès de l'un ou l'autre des précipitants.

D'autre part, il est prudent, si l'on veut obtenir un produit pur, de renoncer à l'emploi du sel de baryum, car le précipité argentique retient énergiquement de l'azotate de baryum, dont les lavages, même très prolongés, n'arrivent pas à le priver.

Le sel d'argent, obtenu à froid, constitue une poudre amorphe qui prend, au bout de quelque temps, une structure cristalline bien nette. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, surtout en présence de quantités un peu notables de l'un des deux sels qui l'ont formé.

Ce composé est un des plus stables de la série; il ne subit pas aussi facilement que les sels de sodium, de baryum et surtout que le sel ammoniacal, l'action de l'air qui se traduit par la coloration verte. Il résiste assez bien, mieux que les sels d'argent en général, à la lumière; mais aussi, comme je vais le faire voir, il résiste avec une ténacité remarquable aux agents chimiques les plus énergiques.

Le dosage du métal dans ce corps est loin d'être aisé : j'avais essayé au début de calciner simplement le sel dans un creuset de porcelaine et de peser l'argent métallique après l'avoir réuni par fusion en un ou plusieurs globules.

J'ai obtenu ainsi des résultats très variables, tous trop forts : je trouvais de 43 à 44,50 d'argent pour 100.

Un autre essai a été fait en calcinant le sel d'argent à très basse température dans un tube en verre, traversé d'abord par un lent courant d'acide carbonique sec, afin d'obtenir un charbon poreux, puis en achevant la combustion dans un courant d'oxygène : ici encore, les résultats étaient discordants et trop forts.

J'avais pu me convaincre dès le début que cette discordance venait de ce que l'argent réduit retenait énergiquement du carbone, même après avoir obtenu, à basse température, un charbon très poreux, très volumineux, mais qui résistait énergiquement à l'action ultérieure de l'oxygène.

Après l'opération, en dissolvant dans l'acide azotique l'argent obtenu, il restait un corps noir, dense, insoluble dans l'acide nitrique, même bouillant.

En dosant l'argent dissous, je trouvais une proportion bien inférieure à celle que m'avait donnée le résultat de la calcination, mais inférieure aussi de 1,5 à 2 pour 100 à la quantité théorique.

En examinant de plus près le résidu charbonneux, insoluble, ci-dessus, j'ai constaté qu'il était constitué par du carbone associé à l'argent, et que dans ce composé, mélange ou combinaison, l'argent était complètement masqué.

Il paraissait simple, au premier abord, d'achever la combustion de ce résidu par calcination, après l'avoir humecté d'un peu d'acide azotique ou en présence de nitrate d'ammoniaque. Plusieurs essais de ce genre m'ont donné des déflagrations tellement vives qu'elles eussent pu être dangereuses, avec une quantité un peu considérable de matière, et cette déflagration était toujours accompagnée de projections qui rendaient ce mode d'oxydation inapplicable à une analyse.

Dans ces conditions, je me suis arrêté au procédé suivant pour arriver à doser l'argent renfermé dans ce sel.

La substance, pesée, était placée au fond d'une capsule de porcelaine cylindrique, à fond plat, et distribuée sous faible épaisseur sur une surface aussi grande que possible; ainsi préparée, elle était calcinée d'abord sur un bec de gaz, puis dans un four à moufle, jusqu'à ce que le résidu eût pris une teinte uniformément blanc grisâtre.

Après refroidissement, le produit de la calcination était traité par l'acide azotique étendu, à la température du bain-marie, en couvrant la capsule. Quand il ne se dégageait plus de gaz, le liquide clair était séparé par simple décantation du résidu charbonneux dense, plus ou moins abondant; celui-ci était lavé à deux ou trois reprises à l'eau chaude qu'on joignait à la solution azotique, puis la capsule, après dessiccation à l'étuve, était soumise à une nouvelle calcination et à un nouvel épuisement à l'acide nitrique; on continuait ces opérations dans le même ordre jusqu'à dissolution complète du produit de la calcination.

Tous les liquides étant finalement réunis, j'y dosais l'argent dissous, soit par précipitation à l'état de chlorure, soit plus rapidement à l'aide d'une solution titrée de sulfocyanate de potasse en présence de sulfate ferrique.

Quant au dosage des autres éléments, je suis arrivé facilement à celui de l'azote, ainsi qu'il sera facile de s'en assurer d'après les nombres relatés plus bas, ce qui tend à prouver que dans ce sel d'argent, à l'inverse des autres

combinaisons métalliques du même acide, le charbon produit par la calcination ne retient pas d'azote.

En ce qui concerne le dosage du carbone et de l'hydrogène, je me suis heurté ici aux mêmes difficultés que dans l'analyse de l'acide libre, et, comme j'ai été obligé de faire encore la combustion dans un courant d'oxygène, j'ai obtenu, pour l'acide carbonique, des nombres légèrement supérieurs à ceux de la théorie.

Le Tableau suivant résume d'ailleurs les nombreuses analyses faites de ce corps :

1° *Dosage de l'argent par le sulfocyanate de potasse.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour $C^7H^5AgAz^2O^2$.
Poids de la substance..	0,4247	0,3517	0,4279	0,4165	0,3671	»
Ag trouvé..	0,17712	0,14688	0,17874	0,17388	0,15336	»
Ag p. 100..	41,70	41,76	41,77	41,74	41,76	42,02

2° *Dosage de l'argent à l'état de chlorure d'argent, par pesée.*

Poids de la substance.....	0,6786
Ag Cl trouvé.....	0,3762
soit	
Ag pour 100.....	41,72

Dosage de l'azote : 1° *Par la chaux sodée.*

	I.	II.	III.	Calculé.
Poids de la substance.	0,4704	0,4344	0,4303	»
AzH^3 trouvé.....	0,06205	0,057375	0,0561	»
soit				
Az pour 100.....	10,86	10,87	10,73	10,89

2° *Par le procédé Kjeldahl.*

Poids de la substance.	0,4150	0,4331
AzH^3 trouvé.....	0,053975	0,0561
Az pour 100.....	10,71	10,66

3° *En volume, après combustion dans l'oxygène* (*voir* plus loin).

Poids de la substance...	0,4203	0,3428	0,4279
Volume	37^{cc}	$32^{cc},8$	$39^{cc},6$
H.....	747,36	725,6	746,08
t	5°	10°	6°
f	6,5	9,1	7

soit

Az.....	0,04449	0,03747	0,04733
Az pour 100.....	10,58	10,92	11,05

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance..	0,4101	0,3756	0,4654	0,4090	0,3712	0,3958	0,4143
CO^2 trouvé.....	0,4915	0,4546	0,5624	0,4935	0,4474	0,4805	0,4850
H^2O »	0,0831	0,0767	0,0904	0,0773	0,0728	0,0743	0,0785

soit

C pour 100	32,68	33,00	32,95	32,90	32,87	33,10	31,92
H »	2,25	2,26	2,16	2,10	2,17	2,08	2,10

	Calculé pour $C^7H^5AgAz^2O^2$.
C pour 100.....	32,68
H »	1,94

Sel de cuivre $(C^7H^5Az^2O^2)^2Cu + 7H^2O$.

En mélangeant des solutions saturées froides de sulfate de cuivre et de sel de sodium de notre acide, on obtient un précipité couleur chamois foncé, qu'on recueille sur filtre et qu'on lave un peu à l'eau froide. Pour le purifier et l'obtenir nettement cristallisé, il suffit de projeter ce précipité encore humide, par petites portions, dans une grande quantité d'eau distillée, maintenue à une température très voisine de 100°, mais en évitant avec soin l'ébullition.

Quand l'opération est bien conduite, le précipité se dis-

sout dans l'eau chaude par agitation, à mesure qu'on l'y introduit.

Aussitôt que, par addition d'une nouvelle quantité du précipité cuivrique dans le liquide, celui-ci perd sa limpidité et sa couleur vert olive pour devenir violacé et trouble, on filtre rapidement le liquide chaud et l'on abandonne au refroidissement lent.

On obtient ainsi de fines aiguilles couleur bronze, et quelquefois, mais rarement, et au bout d'un temps très long, des tables hexagonales de même couleur.

Les solutions refroidies, quoique renfermant encore une quantité notable de sel cuivrique, ne peuvent être concentrées ni par la chaleur ni même par évaporation dans le vide à basse température; car, dans ces conditions, il se forme à la surface une pellicule amorphe brun sale, qui entrave l'opération et qui se reforme sitôt qu'on la détruit. On n'obtient plus alors le sel cristallisé.

Le seul moyen de retirer le sel de ses eaux mères est de soumettre celles-ci à la congélation : en séparant le bloc de glace formé à la partie supérieure, on retrouve au fond du liquide un dépôt assez abondant du sel cristallisé.

Ces cristaux, obtenus comme il vient d'être dit, jouissent des propriétés suivantes :

Assez solubles dans l'eau à la température ordinaire ($\frac{1}{50}$ environ), ils ne s'y dissolvent que lentement.

Ils se dissolvent plus vite dans l'eau chaude, mais leur solubilité n'est pas beaucoup plus grande qu'à froid. Ils se déshydratent avec la plus grande rapidité lorsqu'on les projette dans l'eau bouillante ou lorsque, les ayant mis en suspension dans l'eau froide, on chauffe celle-ci progressivement, même au bain-marie. En se déshydratant, ils perdent leur structure cristalline et leur couleur bronzée, pour prendre une teinte violacée, noirâtre et l'aspect amorphe. C'est pour ce motif qu'on est obligé de prendre les précautions indiquées plus haut pour leur préparation.

Lorsqu'on les expose à l'étuve, à une température de 98°-100°, ils perdent une partie de leur eau de cristallisasion, deviennent violet noir, et le sel ainsi déshydraté, que ce soit à sec ou au sein de l'eau, devient à peu près insoluble même dans l'eau chaude.

Exposé pendant plusieurs jours dans une atmosphère sèche, il se déshydrate de même; ce résultat s'obtient plus rapidement dans le vide, mais sans pouvoir arriver à une déshydratation complète; en effet, à la température de 125°-130°, il perd encore de l'eau après cette dessiccation partielle.

Séché à l'étuve à 130°, il perd les $7H^2O$ qu'il renferme; mais, exposé à l'air, il en reprend des quantités variables avec le temps. Comme, d'autre part, à la température de 130°, il est devenu absolument noir et que le produit desséché est devenu à peu près insoluble dans l'eau et ne régénère que très difficilement, et en partie seulement, le produit initial, rien ne prouve qu'il n'ait pas subi une altération plus profonde dans sa composition. Aussi ai-je cru prudent de faire les analyses sur le sel cristallisé, desséché à l'air libre entre des doubles de papier buvard.

Dans ces conditions, j'ai trouvé pour le carbone et l'azote des nombres un peu plus forts que ceux exigés par la théorie, et cet écart doit être attribué à la perte par efflorescence, même à l'air libre, d'une faible quantité d'eau de cristallisation.

La destruction de la matière organique, dans ce composé, quoique moins longue que dans le cas du sel d'argent, n'en a pas moins nécessité quelques précautions, analogues à celles déjà indiquées pour arriver à une combustion complète.

Analyses du sel de cuivre.

						Calculé pour $(C^7H^5A^2O^2)^2Cu + 7HO^2$.
Poids de la substance.	0,3725	0,2838	0,3610	0,3396	9,9215	»
Perte à 130°.	0,0943	0,0715	0,097	0,0855	0,2352	»
soit						
H^2O p. 100.	25,31	25,19	25,12	25,17	25,52	25,84

Dosage du cuivre.

					Calculé.
Poids de la substance.....	0,5300	0,4049	0,6459	0,3725	»
CuO trouvé....	0,0862	0,0660	0,1040	0,0605	»
soit					
Cu pour 100....	12,99	13,01	12,86	12,97	13,02

Dosage de l'azote.

						Calculé.
Poids de la substance.....	0,4645	0,3530	0,4348	0,3850	0,3548	»
AzH^3 trouvé....	0,0646	0,048875	0,0612	0,0544	0,05015	»
soit						
Az pour 100.....	11,45	11,40	11,59	11,63	11,64	11,48

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

						Calculé.
Poids de la substance.....	0,3904	0,4335	0,4178	0,4556	0,3824	»
CO^2 trouvé.....	0,4971	0,5563	0,5320	0,5829	0,4887	»
H^2O trouvé....	0,1820	0,1995	0,1868	0,2113	0,1737	»
soit						
C pour 100.....	34,72	34,98	34,72	34,88	34,85	34,46
H » .	5,43	5,11	4,96	5,15	5,04	4,92

Sel de plomb.

Le sel de plomb correspondant aux sels métalliques précédemment étudiés devrait avoir la composition

$$(C^7H^5Az^2O^2)^2Pb.$$

J'ai essayé de le préparer comme le sel d'argent et celui de cuivre par double décomposition : on obtient bien dans ces conditions un précipité blanc, insoluble ou très peu soluble dans l'eau, mais j'ai constaté bientôt que sa composition variait avec la nature du sel de plomb employé et bien plus encore avec les conditions générales de sa préparation.

Ainsi, avec l'azotate de plomb, on obtient un précipité blanc répondant, lorsqu'il est préparé à froid et que les lavages ne sont pas trop prolongés, à la formule

$$(C^7H^5Az^2O^2)^2Pb.$$

Ce sel se dissout assez facilement à chaud, en présence des précipitants, et cristallise par refroidissement en fines aiguilles anhydres.

Le dosage du métal m'a donné pour ce produit :

				Calculé.
Poids de la substance..	0,3198	0,2628	0,3302	»
SO^4Pb trouvé.....	0,1883	0,1555	0,1951	»
soit				
Pb pour 100.....	40,22	40,42	40,36	40,99

Si l'on cherche à faire recristalliser dans l'eau bouillante le sel ainsi obtenu par double décomposition, ou si même on le lave pendant assez longtemps à l'eau distillée froide, il cède à l'eau une certaine quantité de son acide, qui est entraîné par les lavages, et le résidu sur filtre devient de plus en plus basique. Ce résultat est atteint bien plus rapidement si l'on fait les lavages à l'eau chaude.

On arrive immédiatement à un sel basique en se servant d'acétate neutre de plomb, au lieu d'employer l'azotate pour la double décomposition.

Dans ces conditions, le précipité obtenu n'offre plus du tout de composition constante : l'eau bouillante le décompose, et comme plus haut les seuls lavages effectués en vue de le purifier le dissocient.

Les résultats ci-dessous d'analyses faites sur un produit ayant subi des lavages de plus en plus prolongés en sont la preuve :

	I.	II.	III.	IV.
Pb trouvé pour 100 ...	51,07	52,43	53,27	54,46

Ces nombres se rapprochent de plus en plus de la composition du sel basique $(C^7H^5Az^2O^2)^2Pb + PbH^2O^2$, pour lequel le calcul donne

Pb pour 100.....	55,49

D'autre part, deux combustions du sel le plus basique obtenu m'ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
C pour 100.....	23,27	23,45
H pour 100.....	1,77	1,87

alors que les formules

$$(C^7H^5Az^2O^2)^2Pb \quad \text{et} \quad (C^7H^5Az^2O^2)^2Pb + PbH^2O^2$$

exigent :

	La première.	La seconde.
C pour 100.....	33,26	22,52
H pour 100.....	1,98	1,60

Ici encore nous nous rapprochons du sel basique à 1^{mol} d'hydrate de plomb.

Éther éthylique $C^7H^5(C^2H^5)Az^2O^2$.

Enfin, pour terminer l'étude des différents dérivés immédiats de cet acide, j'ai préparé son éther éthylique, en

faisant agir sur son sel d'argent un excès d'iodure d'éthyle et chauffant au bain-marie en tubes scellés.

Le produit de la réaction a été purifié par une ou deux cristallisations dans l'alcool, et j'ai obtenu ainsi des cristaux très petits, blancs, prismatiques ou tabulaires, peu solubles dans l'alcool froid, et verdissant rapidement au contact de l'air humide.

Ils sont volatils sans décomposition quand on les chauffe avec précaution, mais ne peuvent être distillés, même dans le vide, sans se décomposer.

Dosage de l'azote.

		Calculé pour $C^7H^5(C^2H^5)Az^2O^2$.
Poids de la substance.	0,3558	»
AzH^3 trouvé.....	0,06757	»
Az pour 100.....	15,64	15,73

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé.
Poids de la substance.	0,3310	»
CO^2 trouvé.....	0,7350	»
H^2O »	0,1710	»
soit		
C pour 100.....	60,55	60,66
H »	5,74	5,61

Une fois l'étude des principaux dérivés de cet acide terminée, il restait à en déterminer la constitution.

ACTION DE LA POTASSE SUR L'ACIDE $C^7H^6Az^2O^2$.

Certains indices, entre autres la grande difficulté qu'on éprouve à brûler complètement la plupart des dérivés métalliques, l'irrégularité de l'action de la chaux sodée, m'ont fait penser à l'existence dans ce corps d'un noyau pyridique que j'ai cherché à isoler. J'ai d'abord traité l'acide par la potasse en fusion dans un appareil distillatoire :

j'ai constaté un dégagement abondant d'ammoniaque, la formation de carbonate d'ammoniaque, et j'ai obtenu une très faible quantité d'un produit huileux, d'une odeur aromatique pénétrante, fortement coloré en brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Ce produit ne cédait rien à l'acide chlorhydrique étendu, ce qui excluait la présence d'une base pyridique.

Devant cet insuccès, j'ai cherché à obtenir un résultat plus satisfaisant, en employant l'acide chlorhydrique concentré.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'ACIDE $C^7H^6Az^2O^2$.

J'ai chauffé dans des tubes scellés, à une température de 130°-140°, un mélange de 1^{gr} à $1^{gr},50$ de l'acide

$$C^7H^6Az^2O^2$$

pur et sec avec 5^{gr} à 6^{gr} d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°.

Au bout de deux heures, le tube était retiré du bain d'huile et, après refroidissement, ouvert avec précaution : il s'est dégagé des quantités considérables d'acide carbonique.

Le contenu du tube, presque toujours formé d'une masse cristalline enchevêtrée, est dissous dans l'alcool, qui laisse un faible résidu de chlorhydrate d'ammoniaque.

La solution alcoolique évaporée abandonne, après refroidissement, de longues aiguilles prismatiques qu'il est à peu près impossible de purifier par cristallisation; la solution se colore de plus en plus et finit par se transformer en une masse épaisse, visqueuse, incristallisable.

Les cristaux bruts, obtenus du premier jet, desséchés entre des doubles de papier buvard, renferment des quantités notables d'acide chlorhydrique qu'ils perdent en partie à la température de 100°; pour les en priver complètement, il faut chauffer jusque vers 200°, température à laquelle le produit commence à se sublimer.

Pour en retirer un produit pur, le seul moyen consiste à soumettre le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique à la sublimation dans le vide. Il émet des vapeurs à partir de 190°, et vers 230°-235° on obtient facilement des croûtes compactes, blanc jaunâtre, du produit sublimé. Après refroidissement, on les détache de la paroi du vase et on les purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, qui les abandonne sous forme d'un précipité cristallin blanc, nacré, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool.

Ce composé jouit de propriétés acides très énergiques : il décompose le carbonate de chaux en présence de l'eau et donne un sel de calcium bien cristallin. Malheureusement, ses solutions salines se colorent presque instantanément à l'air, les unes en vert, d'autres en rouge, d'autres en violet foncé.

Le perchlorure de fer donne dans ces dissolutions une coloration brun sale.

L'analyse de ce corps a donné :

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Poids de la substance....	0,2235	0,1883
AzH^3 trouvé.....	0,0306	0,0259
Az pour 100.....	11,27	11,33

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance....	0,2920
CO^2 trouvé.....	0,6127
H^2O »	0,1506

soit

C pour 100.....	57,22
H »	5,73

ce qui correspond à la formule $C^6H^7AzO^2$, pour laquelle j'ai calculé :

C pour 100.....	57,60
H »	5,60
Az »	11,20

et l'on peut représenter son mode de formation par l'équation

$$C^7H^6Az^2O^2 + HCl + 2H^2O = C^6H^7AzO^2 + AzH^4Cl + CO^2.$$

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES ACIDES $C^7H^6Az^2O^2$ et $C^6H^7AzO^2$.

Je disais plus haut que différentes propriétés de ces composés m'avaient amené à leur attribuer une constitution les rapprochant des corps du groupe pyridique. Cette supposition me paraissait justifiée par le fait qu'on a obtenu de nombreux dérivés pyridiques par la condensation de l'éther acétylacétique, en particulier sous l'influence de l'aldéhyde ammoniaque.

Les résultats les plus remarquables sont ceux qu'a publiés M. Hantsch [1]. Ce chimiste, en faisant agir l'aldéhyde ammoniaque sur l'éther acétylacétique, a obtenu l'éther dihydrocollidine dicarbonique.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$2(CH^3-CO-CH^2-COOC^2H^5) + CH^3-CH\begin{cases}OH\\AzH^2\end{cases}$$
$$= C^5AzH^2\begin{cases}(CH^3)^3\\(COOC^2H^5)^2\end{cases} + 3H^2O.$$

En soumettant ce corps à l'action de l'acide azoteux ou de l'acide chlorhydrique sec, il a obtenu l'éther collidinedicarbonique

$$C^5Az\begin{cases}(CH^3)^3\\(COOC^2H^5)^2\end{cases},$$

qui, par saponification au moyen de la potasse alcoolique, a donné l'acide correspondant, et en chauffant ce dernier avec la chaux, M. Hantsch a mis en liberté une base pyridique, la β-collidine, isomère de celle de Baeyer.

---

(1) HANTSCH, *Liebig's Annal.*, 215, p. 1; 1882.

Certaines propriétés physiques des corps que j'ai étudiés m'ont fait penser qu'il y avait peut-être quelque analogie entre eux et ceux obtenus par M. Hantsch.

Je dois dire que les tentatives que j'ai faites jusqu'ici pour justifier ce rapprochement sont restées vaines : de nouvelles recherches, auxquelles je me livre en ce moment, m'apprendront sous peu, je l'espère, si mes premières prévisions étaient exactes, ou s'il faut attribuer une constitution différente à ces composés.

ACTION DE L'ÉTHYLAMINE SUR L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

En présence des résultats obtenus en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther acétylcyanacétique, et pour chercher à les expliquer, ou tout au moins pour les compléter, il m'a paru intéressant d'étudier l'action sur cet éther d'une ammoniaque composée, l'éthylamine par exemple. J'ai obtenu des dérivés analogues en opérant de la façon suivante :

10gr d'acétylcyanacétate d'éthyle additionnés d'une solution aqueuse d'éthylamine à 33 pour 100, en assez grand excès, sont chauffés en tube scellé au bain-marie pendant trois ou quatre heures. Après refroidissement, à l'ouverture du tube, je n'ai constaté aucun dégagement de gaz; le liquide possédait encore une franche odeur d'éthylamine, mais était constitué par deux couches bien distinctes.

1° *Éthylamido-acétylcyanacétate d'éthyle*

$$C^9H^{14}Az^2O^2 = CH^3-\underset{\underset{AzHC^2H^5}{|}}{C}=C\begin{cases}CAz\\CO\,OC^2H^5\end{cases}.$$

La couche supérieure, huileuse, visqueuse, se prenait fréquemment en une masse cristalline à l'ouverture du tube. Que ce fait se produisît ou non, le produit de la

réaction était agité avec de l'éther, qui dissolvait cette couche huileuse. La solution éthérée, décantée et décolorée au charbon, m'a donné par évaporation une cristallisation abondante formée de grandes tables rectangulaires.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, neutre au papier de tournesol.

Sa composition est analogue à celle du dérivé correspondant obtenu dans l'action de l'ammoniaque; elle répond à la formule $C^9H^{14}Az^2O^2$ et peut être représentée par la formule

$$CH^3-CO-CH\begin{cases} CAz \\ CO\,OC^2H^5 \end{cases} + AzH^2C^2H^5 = CH^3-\underset{\underset{AzHC^2H^5}{|}}{C}=C\begin{cases} CAz. \\ CO\,OC^2H^4 \end{cases}.$$

Ces cristaux fondent à 67°,5 et se solidifient à 62°. Ils distillent en se décomposant en partie vers 190° dans le vide.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogéne.

Poids de la substance.....	0,2959	0,3116	0,2746	0,4307	
CO^2 trouvé....	0,6449	0,6784	0,5982	0,8772	
H^2O »	0,2090	0,2188	0,1954	0,2862	
					Calculé pour $C^9H^{14}Az^2O^2$.
C pour 100....	59,43	59,37	59,40	59,25	59,34
H »	7,84	7,80	7,90	7,87	7,68

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0,2536	0,2720	0,4412	0,4295	
AzH^3 trouvé...	0,0476	0,0510	0,08245	0,0799	
					Calcule.
Az pour 100....	15,44	15,44	15,38	15,32	15,38

Soumis à l'action de la potasse alcoolique, ce corps s'est comporté comme son homologue inférieur et a donné de l'éthylamine en régénérant l'éther acétylcyanacétique. On peut donc, pour les mêmes raisons que j'ai exposées plus haut, lui attribuer une formule de constitution analogue à celle du dérivé obtenu par l'action de l'ammoniaque.

2° *Acide* $C^9H^{10}Az^2O^2$.

Le deuxième dérivé obtenu par l'action de l'éthylamine sur l'éther acétylcyanacétique se trouve en dissolution dans le liquide aqueux d'où l'éther a séparé le précédent.

Cette solution aqueuse, traitée par l'acide sulfurique dilué, dégage de l'acide carbonique et donne naissance, au bout de peu de temps, à un précipité floconneux assez peu abondant qui, séparé, lavé sur filtre avec très peu d'eau froide, a été purifié par transformation en son sel de baryum de la même manière que j'ai indiquée pour son homologue inférieur. Ce sel de baryum cristallise en houppes soyeuses, très solubles dans l'eau et l'alcool, et ses solutions se colorent en violet intense par le perchlorure de fer.

Séchés à l'air libre, leur composition répond à la formule $(C^9H^9Az^2O^2)^2Ba + 2H^2O$.

Ils ne perdent leur eau de cristallisation qu'à 160° ; ils commencent à se décomposer à 165°.

Ils ont donné à l'analyse :

Poids du sel cristallisé...	0,3572
Perte en H^2O à 160°.....	0,0246

soit

H^2O pour 100.....	6,88
SO^4Ba trouvé.....	0,1562

soit

Ba pour 100	27,91

Or le calcul donne :

		Pour 100.
Pour $(C^9H^9Az^2O^2)^2Ba + 2H^2O$....	H^2O =	6,83
Et pour $(C^9H^9Az^2O^2)^2Ba$.....	Ba =	27,90

Ce sel m'a servi à préparer l'acide correspondant en en précipitant un poids déterminé en dissolution dans l'eau bouillante, par une quantité rigoureusement équivalente d'acide sulfurique titré.

La solution filtrée bouillante m'a donné par refroidissement une cristallisation confuse sous forme de flocons composés d'aiguilles microscopiques de l'acide correspondant.

Celui-ci, recueilli et séché dans le vide, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Poids de la substance....	0,2220	0,2290
CO^2 trouvé.....	0,4926	0,5076
H^2O »	0,1188	0,1195
soit		
C pour 100.....	60,52	60,45
H »	5,95	5,80

D'autre part :

Poids de la substance....	0,2244	0,3146
AzH^3 trouvé.....	0,042075	0,05865
soit		
Az pour 100.....	15,44	15,35

	Calculé pour $C^{19}H^0Az^3O^2$.
C pour 100.....	60,67
H »	5,62
Az »	15,73

J'ai dû borner là l'étude de ce composé, les rendements obtenus étant trop faibles pour me permettre l'étude des dérivés qu'il aurait pu me fournir.

Il m'est permis de conclure cependant que l'éthylamine a une action analogue à celle de l'ammoniaque sur l'éther acétylcyanacétique, tout en faisant les mêmes réserves que plus haut sur la constitution de ces nouveaux dérivés, jusqu'à ce que mes recherches ultérieures aient tranché cette question.

ACTION DE L'EAU BOUILLANTE SUR L'ÉTHER ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

En faisant agir sur le benzoylcyanacétate d'éthyle l'eau bouillante en grand excès, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, M. Haller a obtenu la cyanacétophénone (¹), qui prend naissance dans la décomposition de cet éther avec départ d'acide carbonique et d'alcool.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$C^6H^5.CO.CH\begin{cases} CAz \\ CO\,OC^2H^5 \end{cases} + H^2O$$
$$= C^6H^5.CO.CH^2.CAz + CO^2 + C^2H^6O.$$

J'espérais obtenir la cyanacétone en opérant dans les mêmes conditions avec l'éther acétylcyanacétique; or ce n'est pas la cyanacétone qui s'est produite, mais un produit de condensation de ce corps, un anhydride ainsi que nous allons le faire voir.

En faisant bouillir l'acétylcyanacétate d'éthyle avec 10 à 15 fois son poids d'eau, ainsi que le recommandait M. Haller, j'ai constaté, dès le début de l'ébullition, un dégagement d'acide carbonique très abondant. Au bout de deux heures d'ébullition environ, l'éther acétylcyanacétique avait disparu, s'était dissous dans le liquide aqueux qui avait pris une coloration jaune doré. Comme il continuait à se dégager de l'acide carbonique, j'ai continué à chauffer; au bout de trente-six heures d'ébullition, il s'en dégageait

(¹) HALLER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI p. 1270, 1273.

encore. J'ai alors renoncé à aller plus loin et j'ai arrêté l'opération.

Par refroidissement, le liquide est resté parfaitement limpide; sa réaction était fortement acide. Je l'ai évaporé à basse température et le résidu peu important de l'évaporation était une masse visqueuse, incristallisable, dans laquelle je n'ai retrouvé que de l'acide acétique, de l'ammoniaque, accompagnés de matières résineuses. Le dégagement si longtemps persistant de l'acide carbonique, la production de quantités considérables d'ammoniaque, tendaient à prouver que la décomposition avait été trop complète et que la cyanacétone, si elle s'était formée un instant, avait dû se décomposer.

Après plusieurs essais aussi infructueux, j'ai modifié la préparation de la façon suivante : 50^{gr} d'éther acétylcyanacétique sont soumis à l'ébullition dans un appareil à reflux avec 150^{gr} à 200^{gr} au plus d'eau distillée; on cesse de chauffer aussitôt que toutes les gouttelettes huileuses ont disparu du liquide, et que celui-ci est parfaitement homogène.

Par refroidissement lent, le liquide se prend en une masse cristalline. On jette sur filtre et l'on essore le produit cristallisé recueilli. On le lave avec un peu d'éther qui entraîne l'éther acétylcyanacétique non décomposé qu'il renferme quelquefois, surtout lorsque le refroidissement a été maintenu pendant quelque temps au-dessous de 10°.

Par évaporation à basse température du liquide aqueux filtré, on obtient une seconde cristallisation en houppes volumineuses qu'on recueille, qu'on lave un peu à l'éther et qu'on réunit au premier produit.

Du liquide aqueux provenant de l'évaporation, j'ai retiré de l'alcool qui, après rectification, a été caractérisé.

Le rendement le plus élevé du produit cristallisé recueilli ne dépasse jamais 4 à 5 pour 100 de l'éther acétylcyanacétique employé, à l'inverse de la cyanacétophénone, qui se produit en quantité presque théorique.

Ces cristaux sont purifiés par dissolution dans l'alcool, décolorés au charbon s'il est nécessaire, et, par refroidissement de la solution alcoolique, il se dépose de volumineuses houppes formées de fines aiguilles blanches, longues et soyeuses.

Ce produit est à peu près insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique une réaction acide, insoluble dans l'éther, soluble dans l'éther et les alcalis. Il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés, d'où il est reprécipité inaltéré par un excès d'eau. En présence de l'alcool, la soude et la potasse lui communiquent une coloration rouge pourpre intense. Chauffé avec précaution, il se sublime sans fondre vers 200°; au-dessus de cette température il se décompose.

Croyant avoir obtenu la cyanacétone, j'ai dissous une petite quantité de ce produit dans l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, dans l'espoir de régénérer l'éther acétylacétique. Au bout de quelques jours de contact, il ne s'était encore formé aucun dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai étendu d'eau très froide et obtenu un abondant précipité cristallin : ce n'était autre chose que le produit lui-même, que l'eau avait précipité intact de sa solution dans l'alcool chlorhydrique.

Les analyses de ce composé m'ont donné :

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^8H^8Az^2O$.
Poids de la substance.	0,2054	0,2213	0,2144	»
CO^2 trouvé.....	0,4902	0,5263	0,5080	»
H^2O »	0,1068	0,1106	0,1075	»

soit

C pour 100.....	65,08	64,85	64,61	64,86
H »	5,77	5,55	5,57	5,40

Dosage de l'azote:

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance.	0,3125	0,2811	»
AzH^3 trouvée	0,070125	0,06417	»
Az.....	0,05775	0,05285	»
Az pour 100.....	18,48	18,80	18,91

Dans cette opération, le dédoublement de la molécule acétylcyanacétate d'éthyle sous l'influence de l'eau se fait dans le premier moment de la réaction comme celle de l'éther benzoylcyanacétique (¹), c'est-à-dire que c'est bien le dédoublement acétonique qui se produit d'après l'équation

$$CH^3.CO.CH\begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \end{cases} + H^2O$$
$$= C^2H^6O + CO^2 + CH^3.CO.CH^2CAz;$$

mais aussitôt 2^mol de la cyanacétone qui se forme se condensent en perdant H^2O et forment un composé analogue à l'oxyde de mésityle, c'est-à-dire de l'oxyde de mésityle dicyané

$$\begin{matrix} CH^3.CO.CH^2.CAz \\ CH^3.CO.CH^2.CAz \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH.CO.CH^2.CAz \\ \| \\ CH^3.C.CH^2.CAz \end{matrix}.$$

Ce corps renferme un groupe CH^2 compris entre CO et CAz, comme la cyanacétophénone de M. Haller. Aussi a-t-il une réaction acide et est-il soluble dans les alcalis.

Si on le traite par le brome, on obtient un dérivé bromé dans les conditions suivantes :

Le corps $C^8H^8Az^2O$ que je viens de décrire est mis en suspension dans l'eau distillée et additionné d'eau bromée. Après chaque addition de ce réactif, le mélange est vigoureusement agité, et la coloration jaune du brome disparaît rapidement, au moins au début.

(¹) HALLER, *loc. cit.*

Quand le brome se trouve en léger excès, c'est-à-dire quand, après une dernière addition d'eau bromée, le mélange reste coloré en jaune d'une manière persistante, on recueille sur filtre, et, après lavage à l'eau froide et dessiccation entre des doubles de papier, on fait recristalliser dans l'alcool.

Le produit bromé ainsi obtenu est à peu près complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool même bouillant, qui l'abandonne par refroidissement en petits cristaux grenus, qui ne sont volatils à aucune température et se décomposent sans fondre.

Ses solutions possèdent une réaction franchement acide ; il se dissout dans les alcalis et j'ai obtenu une combinaison sodique de ce corps, nettement cristallisée en fines aiguilles nacrées, solubles dans l'eau et l'alcool.

L'analyse de ce produit bromé m'a donné les résultats suivants :

Dosage du brome.

	I.	II.	III.
Poids de la substance.	0,4290	0,2762	0,4298
AgBr trouvé.....	0,3565	0,2300	0,3554

soit

Br.....	0,1517	0,09786	0,15122
Br pour 100.....	35,36	35,43	35,18

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.
Poids de la substance....	0,3376	0,3514
CO^2 trouvé.....	0,5268	0,4910
H^2O »	0,1155	0,1102

soit

C pour 100.....	42,55	42,45
H »	3,80	3,88

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Poids de la substance....	0,3615	0,29785
AzH^3 trouvée.....	0,05355	0,0442
soit		
Az.....	0,0441	0,0364
Az pour 100.....	12,19	12,22

La première hypothèse que j'avais faite au sujet de la constitution de cet anhydride était la suivante : l'oxygène de l'une des molécules de la cyanacétone s'unirait aux deux atomes d'hydrogène du groupement CH^2 de l'autre molécule : il en résulterait une double liaison de deux atomes de carbone qui pourrait se représenter par l'équation

$$2(CH^3.CO.CH^2.CAz) = H^2O + \begin{array}{c} CH^3.C.CH^2CAz \\ \| \\ CAz.C.CO.CH^3 \end{array}.$$

Si cette supposition était exacte, le brome aurait pu fournir un produit d'addition, répondant à la formule

$$C^8H^8Br^2Az^2O = \begin{array}{c} CH^3.CBr.CH^2.CAz \\ | \\ CAz.CBr.CO.CH^3 \end{array}.$$

Or, dans le produit bromé que j'ai toujours obtenu, quelles que fussent les conditions dans lesquelles l'opération était faite, le rapport du brome à l'azote trouvé à l'analyse a toujours été de 1 : 2.

Je n'avais donc pas obtenu un dérivé bibromé ; d'ailleurs, la formule $C^8H^8Br^2Az^2O$ exige la composition centésimale suivante :

	Pour 100.
C.....	31,16
H.....	2,69
Az.....	9,09
Br.....	51,94

qui est bien différente des résultats donnés par l'analyse.

D'autre part, si la constitution de ce corps était celle que je viens de citer plus haut, il aurait été possible d'obtenir avec l'acide bromhydrique le composé d'addition suivant :

$$\begin{array}{c} CH^3.CH.CH^2.CAz \\ | \\ CAz.CBr.CO.CH^3 \end{array}$$

L'anhydride obtenu se dissout instantanément dans l'acide bromhydrique concentré, il est vrai, mais l'addition d'eau précipite de cette dissolution le produit primitif, absolument exempt de brome, quelle que fût la durée du contact avec l'acide bromhydrique.

N'ayant pas obtenu de produit bibromé d'addition, ni de combinaison directe avec l'acide bromhydrique, le composé bromé obtenu étant de plus un produit monobromé, il faut en conclure que celui-ci est, non pas le résultat d'une simple addition, mais bien d'une substitution.

Dans ces conditions, il est plus rationnel de considérer le corps obtenu comme un dérivé dicyané de l'oxyde de mésityle, et son dérivé bromé répondra à la formule

$$C^8H^7BrAz^2O.$$

Les résultats des analyses indiqués plus haut se rapportent d'ailleurs à cette composition. J'ai trouvé, en effet, comme je l'ai dit :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^8BrAz^2O$.
C pour 100.....	42,55	42,45	42,29
H »	3,80	3,88	3,09
Br »	35,36	35,18	35,24
Az »	12,19	12,22	12,33

Ce dérivé bromé, en admettant pour le corps $C^8H^8Az^2O$ la constitution qui le ferait dériver de l'oxyde de mésityle, ne saurait avoir d'autre formule que l'une ou l'autre des deux suivantes :

I. II.

$$\begin{array}{l} CH.CO.CHBr.CAz \\ \| \\ CH^3.C.CH^2.CAz \end{array} , \qquad \begin{array}{l} CH.CO.CH^2.CAz \\ \| \\ CH^3.C.CHBr.CAz \end{array} .$$

Le brome se trouve en effet dans le voisinage de CAz; car, dans le cours de la préparation, il y a un dégagement manifeste de bromure de cyanogène. Or, M. Haller a observé des phénomènes analogues avec le camphre cyanobromé

$$C^8H^{14} \begin{cases} CBrCAz \\ | \\ CO \end{cases}$$

et l'éther cyanomalonique bromé

$$\begin{array}{l} CAz \\ | \\ CBr(COOC^2H^5)^2 \end{array}$$

et moi-même je l'ai constaté avec les éthers acétylcyanacétiques chloré et bromé.

Tous ces corps se décomposent partiellement avec perte de chlorure ou de bromure et cyanogène, dans le cours de leur purification. Nous sommes porté à admettre plutôt la formule I que la formule II pour ce dérivé bromé : en effet, celui-ci a une réaction beaucoup plus acide que celle du dérivé primitif.

Or on sait, d'après les recherches de M. Haller, que, si l'on accumule dans le méthane des radicaux avec des éléments électronégatifs, l'hydrogène restant devient de plus en plus acide.

Dans la formule I, nous trouvons un groupe méthane dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par CO, un autre par CAz et un troisième par Br.

Le quatrième atome d'hydrogène se trouve donc dans les conditions indiquées ; aussi ce composé bromé forme-t-il avec la soude un sel parfaitement défini, dont l'analyse a donné :

		Calculé pour $C^8H^6NaBrAz^2O$.
Poids de la substance sèche à 120°.....	0,1746	»
SO^4Na^2 trouvé.....	0,0482	»
Na pour 100 trouvé..	8,95	9,23

La difficulté d'obtenir ce composé à l'état de pureté et le faible rendement ne m'ont pas permis d'en faire une analyse complète.

ACTION DE L'EAU BOUILLANTE SUR L'ACÉTYLCYANACÉTATE DE MÉTHYLE.

En faisant bouillir cet éther avec trois à quatre fois son poids d'eau distillée dans un appareil à reflux, j'ai noté un dégagement abondant d'acide carbonique. De plus, la vapeur d'eau entraîne une certaine quantité de l'éther, qui vient cristalliser dans le tube du réfrigérant et menace de l'obstruer : il faut avoir soin de maintenir l'eau du réfrigérant à une température voisine du point de fusion de l'éther.

Dans ces conditions, j'ai constaté que la décomposition de l'acétylcyanacétate de méthyle est beaucoup plus rapide que celle de l'éther éthylique correspondant. En moins d'une demi-heure, 30^{gr} de cet éther avaient disparu en donnant un liquide aqueux, jaunâtre, qui, par refroidissement, n'a pas cristallisé. Après concentration par évaporation à basse température, j'ai obtenu une cristallisation de houppes volumineuses, peu denses, ayant tout l'aspect de l'anhydride de la cyanacétone.

Ces cristaux, recueillis et purifiés, ainsi qu'il a été dit plus haut, ont été analysés.

J'ai obtenu :

		Calculé pour $C^8H^8Az^2O$.
Poids de la substance....	0,2312	»
CO^2 trouvé.....	0,5465	»
H^2O »	0,1050	»
C pour 100.....	64,46	64,86
H »	5,52	5,40

		Calculé.
Poids de la substance	0,2656	»
AzH^3 trouvée.....	0,0595	»
Az.....	0,0490	»
Az pour 100.....	18,44	18,91

Ce corps a donc même composition que celui obtenu en partant de l'éther cyané éthylique. Comme lui, d'ailleurs, il est peu soluble dans l'eau même bouillante, il se dissout dans les alcalis sans se décomposer; il se décompose sans fondre.

Il n'en diffère que par le rendement, qui est encore plus faible.

Cette identité était du reste à prévoir, et si j'ai étudié l'action de l'eau sur l'éther cyané méthylique, ce n'était pas tant dans le but d'identifier le dérivé obtenu avec celui précédemment préparé, que dans l'espoir que peut-être j'obtiendrais la cyanacétone elle-même. Comme on vient de le voir, le résultat atteint a été tout opposé et ne m'a permis de constater que la tendance que possède l'éther cyané méthylique, plus encore que son homologue supérieur, à se décomposer complètement en corps relativement simples : acide carbonique, ammoniaque, alcool et acide acétique.

MODIFICATIONS A APPORTER AUX PROCÉDÉS GÉNÉRAUX D'ANALYSE ORGANIQUE DANS QUELQUES CAS PARTICULIERS.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

J'ai eu l'occasion, dans le cours du travail qui précède, de faire remarquer les difficultés que j'ai rencontrées dans

l'analyse de certains corps organiques que j'avais obtenus, en suivant les méthodes usuelles.

Les procédés classiques m'ont donné des résultats absolument discordants, sur lesquels je ne pouvais faire aucun fond pour la détermination de la composition des corps analysés.

Ces corps renferment en général une proportion assez considérable d'azote.

Lorsqu'on tente de les brûler en présence de l'oxyde de cuivre, on observe presque toujours que la substance, au moment où elle commence à subir l'action de la chaleur, se volatilise en minime quantité. Pour le reste, la décomposition a lieu sur place et donne naissance à une matière visqueuse, qui englobe facilement l'oxyde de cuivre et qui, par élévation de température, donne un charbon que l'oxygène seul arrive à brûler complètement, quoique avec difficulté.

J'ai constaté que :

1° La combustion en présence de l'oxyde de cuivre *seul* est incomplète;

2° Un courant d'air ou même d'oxygène, dirigé dans le tube à combustion vers la fin de l'opération, n'arrive pas, ou très difficilement, à brûler tout le carbone;

3° Dans certains cas, il est indispensable d'opérer la combustion dans un courant d'oxygène depuis le début de l'analyse, afin de brûler progressivement toutes les parties volatilisées de la substance.

Dans ces conditions, le cuivre métallique, disposé à la partie antérieure du tube à combustion, pour décomposer les vapeurs nitreuses qui se forment en grande quantité dans l'oxydation de corps aussi riches en azote, ne pouvait être employé : il eût été rapidement oxydé.

J'ai essayé de lui substituer la tournure d'argent, mais sans succès : une colonne de 25^{cm} d'argent métallique, pour un tube à combustion de 1^{m}, n'arrivait pas à décomposer les vapeurs nitreuses qui, absorbées par le tube à potasse,

augmentaient de 1 à 2 pour 100 la proportion du carbone dosé.

J'ai remplacé l'argent en tournure par de la toile métallique d'argent fin, à grains serrés, roulée en spirale et occupant tout le diamètre du tube à analyse, sans plus de succès. Toujours j'ai constaté la production de vapeurs nitreuses qui coloraient le tube à ponce sulfurique et le tube de Liebig renfermant la solution de potasse.

J'ai eu alors l'idée de préparer de l'argent encore plus divisé, et je suis arrivé à ce résultat en imbibant d'une solution concentrée de nitrate d'argent de la pierre ponce en petits fragments, préalablement chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, puis calcinée.

Après l'avoir bien imprégnée de la solution de nitrate d'argent, je l'ai desséchée à l'étuve, puis calcinée dans un tube de verre traversé par un courant d'air lent, jusqu'à ce qu'il ne se soit plus dégagé trace de vapeurs nitreuses, en évitant cependant de pousser la température au point de faire fondre l'argent disséminé dans la pierre ponce.

C'est en remplaçant par ce produit ainsi préparé la tournure de cuivre ou d'argent, que préconisent les Traités d'Analyse chimique, que j'ai pu arriver à opérer une combustion dans un courant d'oxygène, en réduisant au minimum la production de vapeurs nitreuses pour des corps qui, comme certains d'entre eux, renferment 18 à 25 pour 100 d'azote. Malgré cela, je n'ai pu toujours éviter la production de ces vapeurs, et il m'est arrivé souvent d'obtenir pour le carbone des nombres supérieurs de 0,20 à 0,30 pour 100 à la quantité théorique.

Dosage de l'azote.

J'ai fait remarquer la discordance des résultats que m'avaient donnés, pour le dosage de l'azote, les méthodes de Peligot à la chaux sodée et de Kjeldahl, consistant dans l'emploi de l'acide sulfurique fumant pour la destruction de la matière organique.

Comme dans le dosage du carbone, j'obtenais pour le même corps des différences considérables d'une opération à l'autre, et cela sans raison apparente.

Je me décidai alors à recourir à la méthode de Dumas, modifiée par Dupré, consistant à recueillir, dans une lessive concentrée de potasse, l'azote gazeux provenant de la combustion de la substance analysée en présence d'oxyde de cuivre et après avoir balayé tout l'appareil par un courant d'acide carbonique pur.

Dans ces conditions, j'ai encore obtenu des nombres trop faibles, quoique j'aie fait passer pendant toute la durée de la combustion un courant d'acide carbonique pour amener au contact de l'oxyde de cuivre porté au rouge les vapeurs émises par le corps analysé.

J'ai pu me convaincre que ce résultat était dû à ce que le charbon provenant de la destruction de la substance retenait énergiquement de l'azote, et, comme le contact avec l'oxyde de cuivre n'était jamais intime, une certaine quantité d'azote échappait à la combustion, ce qui donnait des nombres trop faibles.

J'ai été ramené dans ces conditions à achever la combustion de la matière carbonisée au moyen d'un courant d'oxygène pur, produit dans le tube à combustion même, après le départ de tout l'azote gazeux que provoquait l'oxydation par l'oxyde de cuivre.

Je n'ai du reste fait qu'appliquer à un cas particulier la méthode de dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote de Meyer et P. Jannasch [1].

Le procédé qui m'a donné de bons résultats est le suivant :

La combustion s'opère à la manière ordinaire dans un tube rempli d'oxyde de cuivre et contenant à la partie antérieure du cuivre métallique sur une longueur d'environ 25^{cm}.

---

[1] *Liebig's Annal.*, t. CCXXXIII, p. 375; 1886.

A la partie postérieure du tube, on loge entre deux tampons d'amiante 10^{gr} à 15^{gr} d'un mélange de 100 parties de permanganate de potasse et 100 parties de bichromate de potasse fondu, le tout bien pulvérisé et desséché. Il faut avoir soin de ne pas trop tasser ce mélange dans le fond du tube, sous peine d'obstruction.

Le tampon d'amiante qui sépare ce mélange de la colonne d'oxyde de cuivre doit avoir 3^{cm} à 4^{cm} de long et n'être pas serré.

Le tube garni est mis en communication avec le flacon à potasse de Dupré et balayé par un courant d'acide carbonique pur, pour en chasser tout l'air. On cesse le courant quand le gaz recueilli est entièrement absorbé par la potasse.

On conduit alors la combustion comme à l'ordinaire, en ayant soin de ne pas chauffer la partie du tube qui renferme le mélange destiné à fournir l'oxygène.

Il n'y a pas d'inconvénient à continuer le courant d'acide carbonique pendant la combustion, à la condition de le modérer.

Quand le volume du gaz recueilli n'augmente plus, on chauffe la partie postérieure du tube renfermant le mélange oxydant. Il se dégage instantanément de l'oxygène pur qui achève la combustion du charbon non brûlé par l'oxyde de cuivre, et qui met en liberté l'azote retenu par ce charbon.

On cesse de chauffer le mélange oxydant et l'on arrête ainsi le dégagement d'oxygène, au moment où tout le cuivre réduit par la combustion de la substance est réoxydé.

Il suffit alors de balayer l'appareil par un courant modéré d'acide carbonique pour entraîner les dernières portions de l'azote restant dans le tube. La minime quantité d'oxygène qui peut s'y trouver encore est retenue par le cuivre métallique logé à la partie antérieure du tube.

J'ai constaté que, dans ces conditions, si l'on a eu soin de modérer le dégagement de l'oxygène et le balayage par l'acide carbonique, le gaz recueilli ne renfermait pas trace de

bioxyde d'azote. Pour éviter, dans le gaz qu'on recueille, la présence d'une petite quantité d'air qui aurait pu rester dans le tube à combustion, il est bon d'y faire deux ou trois fois le vide et d'y laisser rentrer chaque fois de l'acide carbonique pur, avant de commencer à chauffer.

L'acide carbonique que j'emploie pour le balayage de l'appareil s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur des fragments de marbre de la dimension d'un gros pois. Mais il est nécessaire, pour obtenir un gaz absolument absorbable par la potasse, de faire bouillir préalablement les fragments de marbre en présence d'une certaine quantité d'eau, pendant deux ou trois heures, dans un appareil à reflux. On laisse refroidir à l'abri de l'air et l'on conserve pour l'usage sous l'eau bouillie.

L'acide chlorhydrique, de son côté, étendu de quatre fois son poids d'eau, est soumis à l'ébullition dans un appareil à reflux pendant au moins deux heures, et on le laisse refroidir après y avoir projeté quelques fragments de marbre qui provoquent un dégagement d'acide carbonique destiné à empêcher le contact de l'air pendant le refroidissement.

En prenant ces précautions, on obtient un gaz sinon complètement absorbable par la potasse, du moins suffisamment pour ne pas influencer d'une manière sensible les résultats de l'analyse.

Je préfère, pour la préparation de l'acide carbonique, ce procédé à l'emploi du carbonate de manganèse ou de magnésie, ou du bicarbonate de soude; car, en employant pour le générateur à acide carbonique la disposition recommandée par M. Dupré, on peut à tout moment de l'opération diriger un courant de ce gaz dans le tube à combustion et l'arrêter à volonté, sans avoir à craindre d'absorption.

RECHERCHES SUR LE MÉLÉZITOSE;

PAR M. ALËKHINE.

1. *Aperçu historique.* — Déjà en 1833, Bonastre [1] exprimait l'opinion que la saveur douce de la manne de Briançon, produit d'exsudation des jeunes rejetons du mélèze (*pinus larix*), était due à la présence d'une substance sucrée cristalline qui diffère du sucre ordinaire. Plus tard, en 1859, M. Berthelot [1] étudia cette substance d'une manière plus précise, la définit et lui donna le nom de *mélézitose* (de mélèze). D'après ses recherches, la matière saccharine de la manne de Briançon consiste presque exclusivement en mélézitose. M. Berthelot l'extrayait de la manne en traitant celle-ci par l'alcool bouillant qui, en se refroidissant, abandonnait une masse formée de très petits cristaux paraissant appartenir au système monoclinique. La saveur en était beaucoup moins douce que celle du sucre ordinaire. L'analyse que M. Berthelot fit de cette substance l'amena à lui donner la formule générale des saccharoses $C^{12}H^{22}O^{11}$. Lorsque le mélézitose cristallise dans une dissolution aqueuse, il retient une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd très facilement, ce qui fait que ses cristaux hydratés sont très efflorescents à l'air. Le point de fusion fut trouvé au-dessus de 140°; le pouvoir rotatoire spécifique du mélézitose anhydre pour $(\alpha)_j = +94^\circ,1$. Mais il diminuait peu à peu lorsqu'on chauffait une dissolution de cette substance à laquelle on avait ajouté une petite quantité d'un acide minéral quelconque et finissait par devenir égal à celui du glucose. Le mélézitose dissous n'agissait sur la liqueur cupropotassique qu'après avoir été interverti par un acide et la réduisait alors comme le fait le glucose. L'acide nitrique

(1) *Journ. de Pharm.*, t. II, 19, 443.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 282.

transformait le mélézitose en acide oxalique par suite d'un procédé d'oxydation, mais n'amenait pas la formation d'acide mucique.

Quoique M. Berthelot n'eût eu à sa disposition que de très petites qnantités de manne (5^{gr} environ), la caractéristique qu'il donnait du mélézitose était si parfaite que M. Villiers [1], un de ses élèves, qui étudia la même substance en 1877 en opérant sur des quantités beaucoup plus considérables, ne fit presque que confirmer la justesse des observations faites avant lui, en les complétant par quelques faits nouveaux. M. Villiers étudia un échantillon de la manne « Turanjbin », produit de sécrétion de « l'Alhagi Maurorum », provenant de Lahore, et parvint à en extraire une substance sucrée cristalline qu'il trouva être tout à fait identique au mélézitose. Il en donna l'analyse, le point de fusion, marqué au-dessus de 140°, et le pouvoir rotatoire de la substance anhydre pour $(\alpha)_j = +94°48'$ et pour $(\alpha)_D = 88°51'$. Ses essais confirmèrent le fait que le pouvoir rotatoire diminue à mesure que le saccharose s'intervertit : il suffit de chauffer pendant dix minutes une dissolution de la substance avec de l'acide sulfurique très dilué pour que le pouvoir rotatoire prenne la valeur $(\alpha)_j = +63°8'$; une heure après, il devient égal à $+53°$ (pouvoir rotatoire spécifique du dextrose), après quoi il ne changera plus. D'après M. Villiers, les cristaux du mélézitose hydraté sont des prismes du système monoclinique, très efflorescents et perdant 5,3 pour 100 de leur poids lorsqu'on les fait sécher au bain d'air. Il donnait la mesure des angles compris entre les plans p et m de la forme fondamentale et le plan g' :

	° ′
pm (angle antérieur).....	92.40
pm (angle postérieur).....	87.2
pg'	89.36

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 43.

	° ′
$g'm$	136.38
mm'	86.30

En 1884, M. Markovnikoff exposait les résultats de ses recherches sur une espèce de manne reçue de Tachkent, sous le nom de *tarandjabine*. Pour isoler le sucre cristallisable, il faisait évaporer au bain-marie l'extrait aqueux, puis, après avoir extrait le résidu avec de l'alcool, il reprenait le résidu cristallin avec de l'eau chaude et l'abandonnait à la cristallisation. Ayant remarqué que l'évaporation à chaud causait l'interversion du sucre cristallisé, M. Markovnikoff se bornait à concentrer l'extrait aqueux au bain-marie à un degré de chaleur très modéré, puis le laissait cristalliser à la température ordinaire. La substance saccharine ainsi obtenue fut analysée. La détermination de son pouvoir rotatoire spécifique et de la quantité d'eau de cristallisation qui se dégageait à 100°, ainsi que son action sur la liqueur cupropotassique ne laissèrent aucun doute sur l'identité absolue de cette substance et du mélézitose. M. Markovnikoff signalait encore ce fait que, lorsque la cristallisation des dissolutions aqueuses pures de mélézitose se fait très lentement, celles-ci se couvrent de moisissure composée du *penicillium glaucum* qui produit l'interversion du mélézitose et, par cela, arrête la cristallisation. Celui-ci s'intervertit, en général, très facilement, même en présence des acides organiques, ce dont M. Markovnikoff citait un exemple. Un jour que, dans l'intention d'empêcher la production de la moisissure, on avait ajouté de l'acide salicylique à une dissolution chaude de mélézitose, on perdit presque 100gr de la substance pure, dont on ne trouva plus aucune trace dans le liquide (1).

Tel était l'état de nos connaissances par rapport au mélézitose au moment où j'entrepris les présentes re-

(1) Abrégé du procès-verbal de la séance du 1er novembre 1884 de la Section physico-chimique de la Société des Amis des sciences naturelles de Moscou (*Journ. chim.-phys. russe*, t. XVI, 2e série, p. 300).

cherches, dans lesquelles je me suis proposé d'étudier de plus près cette substance intéressante. Grâce à l'extrême obligeance de M. Markovnikoff, j'ai pu me servir dans mes expériences d'un échantillon de la même manne dont il s'était servi lui-même dans ses recherches.

Fondant leur opinion sur les résultats obtenus, les observateurs que je viens de nommer s'étaient tous accordés à donner au mélézitose la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, commune à tous les saccharoses. Cette formule était également admise au commencement de la présente étude; mais un examen plus approfondi des propriétés de cette substance me donna bientôt la conviction que la molécule de mélézitose doit être plus grande d'au moins une fois et demie, c'est-à-dire $C^{18}H^{32}O^{16}$: ce que les faits notés plus bas prouveront assez clairement, je pense.

2. *Manne de Perse* ou *térenjabine*. — La térenjabine n'est répandue que dans les contrées orientales. Au moyen âge, on l'importait en Europe en qualité de friandise, sous le nom de *miel de fruits*. C'est sous le nom de *térenjabine* qu'Avicenne et Sérapion en font mention. La manne de Perse est un produit de sécrétion de l'*Alhagi Maurorum* D. C. (syn. *Hedysarum alhagi mannifera* L.), arbuste épineux appartenant à la famille des Papillionacés. C'est une plante très répandue dans les déserts de l'Orient, ainsi qu'en Russie dans les steppes kirghizes; mais une exsudation de manne ne s'observe que dans certains pays, tels que la Perse, la Boukharie, l'Arabie et la Palestine. D'après une opinion généralement répandue, la sécrétion de manne se produit avec plus d'abondance dans les endroits endommagés de la plante (?). Pour en faire la récolte, on n'a besoin que de la faire tomber, en secouant fortement l'arbuste. A l'état brut, la manne se trouve mêlée à une quantité considérable de cosses, d'épines et de feuilles; débarrassée de ces impuretés, c'est une masse brune, semi-liquide, d'une saveur assez douce, grâce à la présence d'une assez grande quantité de dextrose.

Outre la manne térenjabine provenant du Turkestan (¹), j'avais encore à ma disposition deux autres échantillons

(¹) C'est en 1870, à l'Exposition de Saint-Pétersbourg (à la section turkestane), que j'eus l'occasion de voir pour la première fois la manne térenjabine; mais ce n'est que beaucoup plus tard, en 1882, que j'en reçus directement de Tachkent, grâce à l'obligeant concours de Mme Fedtchenko. Compagne infatigable de l'habile naturaliste, son mari, mort il y a quelques années, elle le suivit dans son voyage au Turkestan et acquit des connaissances très solides du pays. A Tachkent elle sut se procurer une dizaine de kilogrammes de manne, qu'elle me fit parvenir par l'intermédiaire de M. Ivanoff, ingénieur des Mines. Je suis heureux de témoigner ici ma profonde reconnaissance à Mme Fedtchenko, ainsi qu'à M. Ivanoff, grâce à l'extrême obligeance desquels j'ai eu la possibilité de me livrer à l'étude d'une substance qui avait tant éveillé ma curiosité.

Il est peut-être utile de donner ici, au sujet de la manne, quelques indications tirées d'une lettre de M. Ivanoff.

Outre le nom de *térenjabine,* mot arabe, mais altéré en passant par la Perse, ce produit porte à Tachkent celui de *rousta*, tandis que la plante mannifère est appelée *yantak*, d'où l'autre nom de la manne, *yantak-chakar*, c'est-à-dire sucre de yantak. C'est dans les steppes entièrement dépourvus d'eau qu'on rencontre cette plante le plus fréquemment, et nous pouvons considérer les endroits suivants, cités dans l'ordre décroissant relativement à leur richesse en manne, comme ceux qui produisent les plus grandes quantités de *rousta :* 1° le steppe de Karchi, en Boukharie; 2° celui qui est voisin d'Ouratubé; 3° la commune de Boukine au district de Kouramine, au sud-ouest d'Angréna; 4° le steppe aride entre Djisak et Tchinaze, et 5° celui de Dinaou-Ourtchi. La récolte de la manne dure trois à quatre semaines et se fait au mois de juin, à l'époque de la maturité des graines de l'Alhagi. Le procédé en est très simple. On étend un filet sous l'arbuste et l'on en fait tomber la manne en frappant les branches avec un bâton, ce qui entraîne naturellement aussi le détachement des cosses et autres parties menues de la plante. L'opération se fait toujours de grand matin, avant le commencement des fortes chaleurs, et, si la récolte est bonne, un ouvrier est en état de recueillir près de 25kg de manne brute. Au marché de Tachkent, on trouve trois ou quatre espèces de rousta, qui se vendent 4 à 8 roubles le poud, selon la pureté plus ou moins grande du produit. Le commerce en est assez étendu, car à Tachkent seul on en vend jusqu'à 1000 pouds par an.

Au Turkestan, la purification de la manne se fait d'une manière si habile qu'elle change tout à fait d'aspect et se transforme en une masse collante presque blanche. Dans le Bukhara, on excelle encore plus dans cet art, et l'on parvient à la convertir en une poudre blanche, dont le mélézitose est déjà presque entièrement interverti. Dans ces pays, la manne est employée à la fabrication d'une espèce de pralines appelées

envoyés de Tachkent à M. Nikitinski, sous le nom de *yantak-chakar*. La manne du premier échantillon ne se distinguait en rien de la térenjabine qui vient d'être décrite; celle du second était moins pure, contenant, il est vrai, moins de cosses, mais, en revanche, beaucoup de matières terreuses. La composition centésimale de cette dernière manne était :

	Premier échantillon. Pour 100	Second échantillon. Pour 100
Mélézitose	38	36
Sirops (dextrose et saccharose)	38	34
Cosses	18	14
Matières terreuses (argile, etc.)	6	16

Enfin un dernier échantillon, acheté à Askhabad, déjà débarrassé des cosses et autres mélanges, renfermait très peu de mélézitose.

M. Villiers affirme avoir trouvé du sucre de canne dans la manne qu'il a étudiée, et l'a isolé sous forme cristallisée par l'action des dissolvants. Les nombreux essais faits dans l'intention de constater la présence de ce sucre dans les échantillons dont j'ai parlé ne m'en ont pas fait trouver la moindre trace.

3. *Préparation du mélézitose.* — Pour extraire le mélézitose de la manne, on traitait celle-ci par 4 fois son poids d'eau tiède, puis on faisait passer la dissolution par un tamis serré pour la débarrasser des cosses, feuilles, etc.

---

candalates, et faites avec des pistaches, des pois, etc., ainsi qu'à celle d'autres friandises locales, et se trouve alors mêlée à 75 pour 100 de sucre ordinaire.

La présence d'insectes sur l'Alhagi auxquels on aurait pu attribuer l'apparition de la manne n'a pas été observée à l'époque de la récolte.

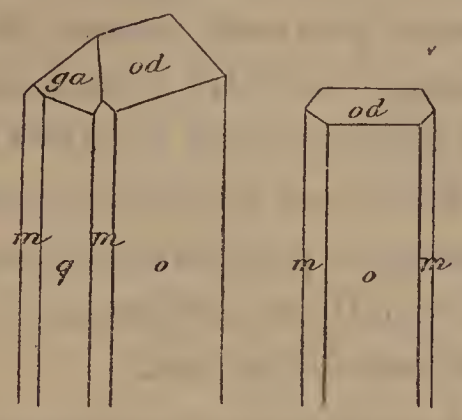
L'Alhagi est assez répandu dans les steppes du gouvernement d'Astrakan; cependant il ne m'est jamais arrivé d'y trouver de la manne dans les excursions que j'y faisais aux mois de juillet et d'août. M. Becker de Sarepta, connaisseur distingué du monde tant végétal qu'animal de nos steppes, assure également n'avoir jamais vu de manne sur l'Alhagi.

Pour séparer les matières terreuses suspendues, on laissait reposer le liquide jusqu'à ce qu'il se fût clarifié, on le transvasait ensuite à l'aide d'un siphon et on le faisait évaporer au bain-marie jusqu'à la moitié de son volume. Le mélézitose étant peu soluble, la cristallisation commençait dès que le liquide se refroidissait et arrivait à son terme au bout de trois ou quatre jours. Le sirop filtré ne cristallisait plus et ne donnait plus de précipité avec l'alcool. Après la première cristallisation, on dissolvait le mélézitose encore une fois dans deux fois son poids d'eau chaude, on chauffait la dissolution au bain-marie, on l'étendait de son volume d'alcool, on la chauffait à ébullition pour en séparer les matières terreuses et autres substances coagulables et on filtrait à chaud. La cristallisation se faisait promptement. Après un traitement convenable, il suffisait de faire cristalliser deux ou trois fois, à chaud, des dissolutions saturées pour obtenir des cristaux tout à fait purs de mélézitose hydraté. Des solutions un peu sursaturées donnaient de grands et beaux cristaux. Dès qu'on remarquait une apparition de moisissure, on décantait le liquide et on le faisait bouillir en y ajoutant de l'eau, après quoi on le versait de nouveau dans le vase où se trouvaient les cristaux qui avaient déjà eu le temps de se former.

Des solutions aqueuses de mélézitose donnaient naissance à de beaux cristaux à faces bien développées, appartenant en apparence au système rhomboïdal. On distinguait très bien les plans suivants : quatre plans identiques *m* (*fig.* 1) correspondant à ceux du prisme rhomboïdal; deux paires de faces identiques *o* et *q* correspondant à celles du macropinacoïde et du brachipinacoïde et enfin les faces paires *od* et *ga* correspondant à celles du macrodome et du brachydome. Dans les nombreux exemplaires de cristaux que j'ai examinés, je n'ai pas eu occasion de voir des angles aigus tels que ceux dont M. Villiers a donné la mesure (*voir* plus haut). Par suite d'efflorescence, ces cristaux perdaient à l'air leur transpa-

rence et devenaient opaques. Séchés au bain d'air à 110°, ils perdirent : 1, 5,3 pour 100, et 2, 5,21 pour 100, ce qui donne beaucoup de vraisemblance à la formule

Fig. 1.



$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$, laquelle exige 5,26 pour 100 d'eau de cristallisation. M. Villiers aussi avait trouvé 5,3 pour 100 de cristallisation, tandis que la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

admise par lui n'exige que 5 pour 100 d'eau. Le point de fusion marquait au-dessus de 140°. Le mélézitose séché, et par conséquent privé d'eau, fond à 146°-148°. La substance anhydre peut être obtenue sous forme d'une poudre cristalline très ténue, soit par le traitement à chaud d'une dissolution aqueuse concentrée avec de l'alcool absolu, soit par le refroidissement d'une solution de mélézitose dans de l'alcool très fort qui, quoique difficilement, en dissout pourtant un peu lorsqu'on le fait longtemps bouillir. L'alcool absolu n'en dissout pas, même à chaud. Des cristaux de mélézitose anhydre assez bien développés peuvent être obtenus de la manière suivante : on fait évaporer au bain-marie une dissolution aqueuse jusqu'à consistance sirupeuse, puis au bain d'air vers 105°. La liqueur commence presque aussitôt à déposer des cristaux groupés, après l'évaporation définitive, soit en lames isolées, soit en druses. Les cristaux anhydres ainsi obtenus fondaient à 147°-148°; leur poids spécifique à

17°,5 = 1,540. Lorsqu'on traitait à chaud par de l'alcool à 96°-98° une dissolution très concentrée de mélézitose, il se formait un précipité composé de cristaux extrêmement petits, qui perdait par dessiccation environ 3 pour 100 (1°, 2,99 pour 100 et 2°, 3,13 pour 100) de son poids. En ce moment, nous ne pouvons encore décider si c'était un mélange de mélézitose anhydre et de mélézitose bihydraté, ou du mélézitose monohydraté $C^{18}H^{32}O^{16} + H^2O$ contenant 3,44 pour 100 d'eau de cristallisation; cependant il est hors de doute que, pendant une cristallisation lente, une dissolution alcoolique contenant de l'eau donne des cristaux de mélézitose bihydraté.

La solubilité du mélézitose dans l'eau est 2 fois moindre que celle du sucre ordinaire. 100 parties de la dissolution contenaient les quantités suivantes de mélézitose :

	Mélézitose	
Température.	anhydre.	hydraté.
	parties	parties
0	26,8	28,3
17,5	34,4	36,3
25	75,6	79,8
100		

On voit qu'à la température ordinaire 1 partie de mélézitose se dissout dans 2 $\frac{1}{2}$ d'eau, tandis qu'à 100° 1 partie d'eau dissout 3 parties de mélézitose.

4. *Pouvoir rotatoire spécifique du mélézitose.* — De même que le pouvoir rotatoire des autres substances actives, celui du mélézitose dépend des degrés de concentration de ses dissolutions. J'ai inscrit dans le Tableau suivant les observations faites à l'aide de l'appareil de Laurent, permettant de distinguer les minutes et muni d'un tube de 20^{cm}. Les chiffres donnés pour les différentes concentrations sont les moyennes de 2-3 lectures pour chacune. Les observations se faisaient à la température ordinaire, variant entre 17° et 20°. Du reste, des variations de température même plus grandes (15°-20°) n'exer-

çaient aucune influence visible sur le pouvoir rotatoire du mélézitose.

p. Proportion centésimale du mélézitose dans sa dissolution.	$d_4^{20} = \left(\frac{F}{10}\ 0,99707\right) + 0,0019$.	α pour 20^{cm}.	$(\alpha)_D$ observé.	$(\alpha)_D$ calculé.
		°	°	°
30	1,1250	+60,75	+90	+89,94
25	1,1016	49,33	89,56	89,57
30	1,0793	38,5	89,19	89,20
15	1,0580	28,166	88,80	88,83
10	1,0375	18,366	88,51	88,46
5	1,0175	8,966	88,10	88,09

On voit que le pouvoir rotatoire spécifique diminue assez régulièrement avec la diminution de la concentration des dissolutions, de sorte que, pour le mélézitose anhydre, il peut être exprimé par la formule empirique $(\alpha)_D = +83^\circ + 0,07014\,p$, où p est le nombre de grammes de la substance dans 100^{gr} de la dissolution. Pour la dissolution (virtuelle) de 100 pour 100, la rotation spécifique du mélézitose anhydre serait $(\alpha)_D = +95^\circ,12$.

5. *Changement du pouvoir rotatoire du mélézitose sous l'influence de l'interversion produite par les acides.* — Pour étudier l'influence de l'interversion sur le pouvoir rotatoire du mélézitose, j'ai entrepris deux séries d'expériences dont les unes avaient pour objet l'observation de l'action à chaud des acides dilués sur des dissolutions de mélézitose, les autres, celles des acides plus concentrés, mais à froid. Dans le premier cas, je faisais dissoudre $5^{gr},5$ de mélézitose anhydre dans de l'acide sulfurique de 1 pour 100, de manière à obtenir 100^{cc} de liquide. Après que le mélézitose fut entièrement dissous, le pouvoir rotatoire pour $(\alpha)_D = +87^\circ,5$. Cette dissolution fut versée dans un matras à long col sur lequel je marquai le niveau du liquide à 0°; après quoi je chauffai le vase au bain-marie pendant un temps déterminé, après quoi je le laissai refroidir jusqu'à 0°; j'ajoutai de l'eau jus-

qu'à la marque, ensuite j'agitai la dissolution et j'examinai son pouvoir rotatoire. La dissolution ayant été versée dans le même matras, une marque fut faite pour le nouveau niveau ; le liquide fut chauffé au bain-marie pendant un temps déterminé, et ainsi de suite. La chaleur ayant agi pendant une demi-heure, le pouvoir rotatoire avait diminué jusqu'à $(\alpha)_D = +64°$; pendant la demi-heure suivante, la diminution ne fut que de 0,2 : soit $(\alpha)_D = +63°,8$. Après cela, on devait chauffer des heures entières pour qu'une diminution quelconque pût être observée ; ainsi, après trois heures, le pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha)_D = +57°,4$, encore trois heures plus tard $+54°,7$, six ou sept heures plus tard $+50$; et quoique, après cela, le liquide fût encore chauffé durant huit heures, une diminution du pouvoir rotatoire spécifique n'a plus été observée.

On voit que l'interversion du mélézitose ne se fait pas d'une manière uniforme : elle se produit rapidement au commencement de l'opération ; elle s'arrête à un certain moment, à partir duquel elle avance de plus en plus lentement. Nous trouvons des observations semblables dans l'article de M. Villiers, qui avait remarqué que, après que la dissolution avait été chauffée pendant dix minutes, le pouvoir rotatoire avait diminué et était devenu $= +65°,8$; mais qu'il fallait chauffer une heure entière pour qu'il devînt égal à celui du dextrose, c'est-à-dire $= +53°$. La rapidité avec laquelle l'interversion s'était produite dans l'essai de M. Villiers était peut-être due à l'emploi d'un acide plus concentré.

L'autre série d'observations sur l'interversion du mélézitose à la température ordinaire et sur les changements de son pouvoir rotatoire, dont elle était accompagnée, se faisait de la manière suivante. On faisait dissoudre 5^{gr} de mélézitose hydraté dans une petite quantité d'eau et l'on y ajoutait 25^{cc} d'acide chlorhydrique fumant, après quoi on étendait d'eau jusqu'à ce que le volume du liquide fût

égal à 50^{cc}. Le Tableau suivant montre, pour la formule $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$, la diminution de la rotation dans des espaces de temps déterminés, ainsi que le pouvoir réducteur de la dissolution correspondant à ce pouvoir rotatoire, tel qu'il se manifestait dans son action réductrice sur le réactif cupropotassique, supposant celle du dextrose = 100.

	Pouvoirs rotatoire pour $(\alpha)_D$.	Pouvoirs réducteur.
Pouvoir rotatoire primitif.....	+83°.5	0
Après 4 heures de repos.....	+79,5	»
» 8 » »	+74,16	16,5
» 13 » »	+71,2	25,0
» 17 » »	+70,5	30,0
» 25 » »	+67,7	34,0
» 33 » »	+65,7	43,0
» 41 » »	+64,6	»
» 57 » »	+62,9	53,0
» 73 et 90 »	+62,6	55 et 55,5
» l'action du bain-marie, $\frac{1}{2}$ heure.	+50,2	89,0

Ces observations montrent aussi que l'interversion du mélézitose sous l'influence des acides a lieu en deux phases distinctes. La considération du dernier chiffre du pouvoir rotatoire spécifique = + 50°,2 doit nécessairement amener à la conclusion que le dextrose doit être regardé comme le dernier terme de la transformation du mélézitose; car si, en même temps, nous voyons que le pouvoir réducteur du mélézitose interverti (89,0) est moindre que celui du dextrose (100), nous pouvons nous expliquer ce manque de conformité par la formation de produits de décomposition du dextrose lui-même vers la fin de l'opération, l'interversion du mélézitose se faisant avec beaucoup de difficulté. Cette supposition est d'autant plus vraisemblable que la dissolution finit ordinairement par se colorer fortement en brun.

Des expériences parallèles faites avec le maltose et le

sucre ordinaire montrèrent que, les autres conditions étant égales, l'interversion du maltose ne se fait qu'à chaud (à la température du bain-marie), tandis que le sucre ordinaire s'intervertit complètement à froid. Nous voyons par là que l'interversion du mélézitose se fait, au commencement, aussi facilement que celle du sucre, et, à la fin de l'opération, avec autant de difficulté que celle du maltose. Cette observation pourrait donner lieu à croire qu'à un certain moment de la réaction le mélézitose se dédouble en formant une molécule de maltose et une molécule de glucose; mais une telle supposition se trouverait en contradiction avec le pouvoir rotatoire spécifique, qui, pour un tel mélange, devrait être plus grand qu'il n'a été trouvé. La description des propriétés du mélézitose interverti, qu'on trouvera plus loin, fournit encore d'autres preuves de l'absence de maltose dans les produits de décomposition de cette substance.

6. *Fermentation du mélézitose.* — Le mélézitose non interverti est une substance non fermentescible et ne s'altérant pas en présence de la diastase. Complètement interverti, il fermente aussi bien que le sucre ordinaire, mais la fermentation ne va pas jusqu'à la fin, car la quantité de l'acide carbonique qui se dégage ne correspond qu'à 85 pour 100 ou 90 pour 100 du mélézitose; ce qui dépend aussi, sans doute, de la formation de produits non fermentescibles pendant l'interversion complète du mélézitose sous la double influence des acides et de la chaleur. Le mélézitose incomplètement interverti fermente plus lentement, et la quantité d'acide carbonique dégagé n'est pas toujours constante. Lors même qu'on a travaillé dans les meilleures conditions, on n'a pas réussi à faire fermenter plus de 70 pour 100 de la substance employée, et encore n'était-ce pas seulement le glucose qui fermentait, mais aussi, quoique difficilement, le saccharose nouvellement formé dont il va être question tout à l'heure.

7. *Produits d'interversion du mélézitose.* — L'exa-

men de ces produits a montré que le mélézitose complètement interverti ne donne que du dextrose. On étendait d'eau une telle dissolution, on la saturait par l'oxyde de plomb et on la traitait à froid d'abord par l'hydrogène sulfuré, ensuite par l'oxyde d'argent. Après l'élimination de l'acide et l'évaporation de la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, celle-ci se convertissait, après un repos plus ou moins long, presque tout entière en une masse cristalline. Cette substance, purifiée par des cristallisations répétées de ses dissolutions dans l'alcool méthylique, avait toutes les propriétés caractéristiques du dextrose. Si l'on s'arrête à la première phase du dédoublement du mélézitose, c'est-à-dire à son interversion à froid, lorsque son pouvoir spécifique $= + 63$, on peut obtenir encore un autre produit de décomposition.

Dans ce but, on élimine d'abord, à l'ébullition, l'acide sulfurique avec le carbonate de baryum, puis on ajoute, en remuant, à la dissolution concentrée de l'alcool chaud jusqu'à ce que la liqueur se trouble. Ce liquide, en se refroidissant, laisse déposer une masse sirupeuse épaisse, tandis que le dextrose qui y est resté dissous peut être isolé par cristallisation. On répète la précipitation, après quoi, pour éliminer définitivement les restes de dextrose et d'eau, on traite le sirop à plusieurs reprises avec de l'alcool absolu bouillant. Le produit qu'on obtient alors est une masse amorphe, solide, de couleur blanche, très hygroscopique et, par conséquent, déliquescente à l'air. Tant que la substance n'a pas encore attiré d'humidité, elle peut être réduite en poudre et conservée dans l'exsiccateur. A chaud, elle se dissout un peu dans l'alcool qui contient des traces d'eau et, à mesure que le liquide se refroidit, elle se dépose sous forme d'une poudre d'apparence cristalline, mais qui, en se tassant au fond du vase, se prend en une masse homogène, solide, tout à fait blanche, qui peut être cassée en morceaux et broyée tant qu'elle n'a pas attiré

l'humidité de l'air. L'analyse de cette substance a donné des nombres très voisins de la formule générale des saccharoses $C^{12}H^{22}O^{11}$:

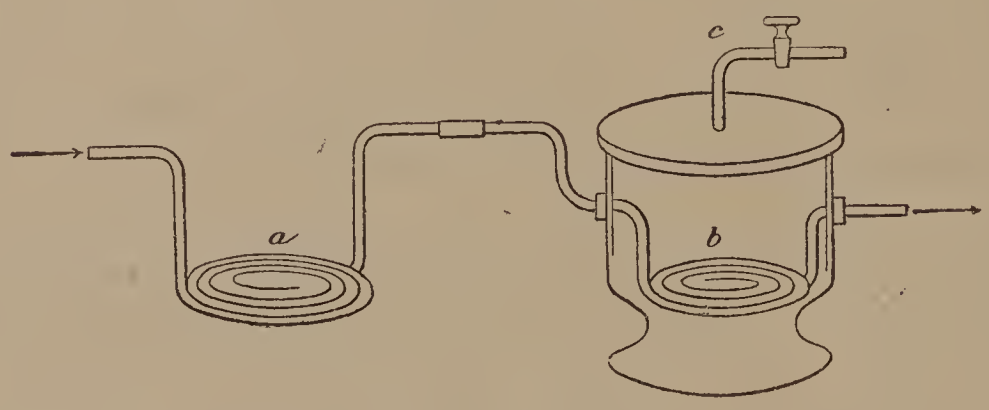
	I.	II.	III.	D'après le calcul pour $C^{12}H^{22}O^{21}$.
C.....	42,40	42,31	42,56	42,10
H.....	7,02	7,07	6,98	6,43

L'analyse I a été faite avec la substance obtenue d'une dissolution chaude dans l'alcool absolu, réduite en poudre et conservée dans l'exsiccateur; II et III étaient deux échantillons divers, précipités de la manière décrite plus haut de deux dissolutions différentes séchées à l'aide de la chaleur dans les nacelles de l'exsiccateur à air raréfié (1).

La substance séchée réduite en poudre fond à 65°-70°. Tout à fait insoluble dans l'alcool absolu, elle commence à s'y dissoudre d'une manière sensible dès que celui-ci contient un peu d'eau. L'alcool méthylique et l'eau la

(1) Il n'est peut-être pas inutile de donner ici la description de cet exsiccateur, dont l'idée n'est pas neuve, mais qui se distingue par certains détails de l'appareil recommandé par Anschütz. *a* et *b* sont deux serpentins, faits avec des tubes de plomb, traversés par un courant

Fig. 2.



d'eau continu. Le serpentin *a* plonge dans le bain-marie, afin que l'eau qui le traverse puisse recevoir la température voulue. La substance à sécher est placée sur le serpentin *b* qui se trouve dans l'exsiccateur et qui, pour mieux conduire la chaleur, est entouré d'un tissu de cuivre. Le robinet *c* sert à pomper l'air et peut s'ajuster aussi bien à la paroi de l'exsiccateur qu'au couvercle.

dissolvent en toutes proportions. Quelques-unes des autres propriétés de ce corps ont aussi été étudiées et ont été trouvées assez constantes. Son pouvoir rotatoire spécifique dépend, comme celui de la mélézitose, de la concentration des dissolutions, mais cela en raison inverse, c'est-à-dire qu'il augmente lorsque celle-ci diminue. Pour les dissolutions qui contenaient de 30 à 35 pour 100 de la substance, $(\alpha)_D$ varie de $+65^\circ$ à $+68^\circ$ environ. Son pouvoir réducteur, assez constant, est à peu près égal à la moitié de celui du dextrose, c'est-à-dire 45, supposant celui du dextrose $=100$. La transformation de cette substance en dextrose se fait difficilement et seulement à chaud, ce qui fait que la liqueur prend une teinte brune foncée. Après cette opération, la dissolution montrait la rotation spécifique du dextrose, c'est-à-dire à peu près 50°; mais son pouvoir réducteur était moindre et n'atteignait pas non plus celui du mélézitose complètement interverti, n'étant que 84-85. La raison en est sans doute celle-ci : l'interversion complète du mélézitose entraîne surtout la décomposition de ce dernier saccharose.

Les quelques dérivés de ce saccharose qu'on est parvenu à préparer ne présentent rien de particulièrement remarquable. Un essai fait dans le but d'obtenir le dérivé acétique, au moyen de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium anhydre, a donné une masse brune amorphe qui n'a pu être purifiée. Pendant le traitement la réaction se produisait vivement, mais la dissolution s'est colorée fortement en brun.

Suivant la méthode générale, on a réussi à préparer une combinaison de cette substance avec la phénylhydrazine telle qu'on en connaît pour plusieurs autres espèces de sucres.

Un mélange fait à froid d'une dissolution alcoolique de ce saccharose avec une dissolution alcoolique d'alcoolate de sodium donne un précipité jaune clair, extrêmement hygroscopique. Après avoir été lavée à l'alcool, puis à

l'éther, et séchée ensuite en présence de l'acide sulfurique, cette poudre a été analysée et a donné une quantité centésimale de sodium, correspondant au saccharate $C^{12}H^{21}O^{11}Na$, pour lequel l'analyse a donné : 16,41 pour 100, et 25,94 pour 100, tandis que le calcul exige 6,31 pour 100 de Na.

Tout ce qui précède me donne, je le crois, le droit d'affirmer que la substance ici décrite est une nouvelle espèce de saccharose, parfaitement distincte de toutes les autres et que je proposerais d'appeler *turanose*, d'après le lieu de provenance de la manne dont elle a été extraite.

8. *Dérivés du mélézitose.* — Le mélézitose ne donne point de combinaisons cristallines avec les chlorures des métaux alcalins, telles qu'on en connaît pour le sucre ordinaire ; en effet, toutes les fois qu'on a essayé d'en préparer, le mélézitose et le sel qu'on employait cristallisaient chacun de son côté sans se combiner.

Le mélézitose réagit avec la phénylhydrazine, mais moins facilement que le dextrose, et forme de très petits cristaux aciculaires jaunes, qui se décomposent sous l'influence de la chaleur et fondent vers 172°, quoique le point de fusion varie dans certaines limites.

Le dérivé le plus caractéristique du mélézitose, tant par ses propriétés que par la facilité avec laquelle il se forme, c'est son produit acétyle. On l'obtint en faisant agir sur le mélézitose l'anhydride acétique de la manière suivante. On chauffait pendant une demi-heure, dans un matras muni d'un refrigérant ascendant, 1 partie de mélézitose anhydre avec 3 parties d'anhydride acétique et 1 partie d'acétate de sodium anhydre. La réaction ne commençait qu'à chaud ; mais, une fois qu'elle était en train, elle s'achevait en quelques minutes, après quoi l'on faisait encore un peu bouillir le mélange. Le liquide ne brunissait pas, malgré une ébullition plus ou moins prolongée et se prenait, après le refroidissement, en une masse cristalline qu'on purifiait après le lavage à l'eau en la faisant

cristalliser dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther acétique, mélange qui la dissout très facilement surtout à chaud.

L'analyse de cette substance a été faite d'après la méthode de Schützenberger modifiée par Herzfeld, c'est-à-dire en déterminant la quantité d'acide acétique. A cet effet, on décomposait le dérivé acétique par une quantité déterminée d'acide sulfurique titré (40^{cc} d'acide sulfurique pour 1^{lit} d'eau), on chauffait pendant quatre heures à 130° le liquide renfermé dans un tube scellé. La décomposition étant achevée, on versait le contenu du tube dans un verre, on l'étendait de beaucoup d'eau et l'on titrait avec de la potasse caustique. L'excès de cette dernière, après neutralisation par l'acide sulfurique, donnait la quantité d'acétyle. J'ai obtenu : 150,38 pour 100, et 250,04 pour 100 de la substance employée. La formule

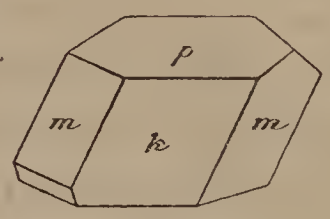
$$C^{18}H^{21}O^{16}(C^2H^3O)^{11}$$

exige 48,97 pour 100. L'excès observé 1,41 pour 100 et 1,07 pour 100 doit être rapporté à une certaine quantité d'acide lévulique, qui avait pu se former pendant la décomposition dans le tube scellé. L'analyse par combustion ne promettait pas de données précises sur la détermination d'une molécule aussi grande que $C^{40}H^{54}O^{27}$. Elle a été confirmée d'ailleurs par des données obtenues d'après la méthode ingénieuse de M. Raoul.

L'*endécacétylmélézitose* $C^{18}H^{21}O^{16}(C^2H^3O)^{11}$, comme on peut appeler cette substance, est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'éther acétique. C'est surtout dans ce dernier dissolvant mélangé à l'alcool qu'on obtient de grands et beaux cristaux brillants et tout à fait transparents. Ce sont des prismes monocliniques groupés en druses, pareils à ceux du sucre ordinaire, mais plus brillants et fusibles à 117°. Son poids spécifique $d_4^0 = 1,32$. Le pouvoir rotatoire spécifique pour la dissolution dans la benzine à $t^0 = 20^0$ et une

concentration de $0^{gr},6243$ a été trouvé dans 10^{cc} pour $(\alpha)_D = +110^{\circ},44$. L'endécacétylmélézitose a une saveur amère et ne réduit pas le réactif cupropotassique.

Fig. 3.



9. *Détermination des poids moléculaires.* — Ces déterminations ont été faites, selon la méthode de M. Raoult, à l'aide de l'appareil de Beckmann et d'un thermomètre dont les degrés étaient divisés en centièmes.

P est le nombre de grammes pour 100^{gr} du dissolvant;
C l'abaissement observé de la température de congélation;
A l'abaissement de température pour 1^{gr} de la substance dans 100^{gr} du dissolvant;
$M = \frac{T}{A}$ le poids moléculaire, calculé d'après les données de l'expérience;
M_1 le poids moléculaire, calculé pour la formule de la substance.

	P.	C.	A.	M.	M_1.
1.....	4,682	0,175	0,03737	510	Pour $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$ 540
2.....	6,823	0,245	0,0359	530	
3.....	13,111	0,47	0,0359	530	
4.....	3,620	0,38	0,105	181	Pour $C^6H^{12}O^6$ 180
5.....	6,818	0,72	0,105	181	
6.....	6,700	0,365	0,0544	901	Pour $C^{40}H^{54}O^{27}$ 966
7.....	2,925	0,15	0,0512	957	

Les essais 1, 2 et 3, faits avec le mélézitose, donnent son poids moléculaire correspondant à la formule

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O;$$

les essais 4 et 5, faits avec le saccharose obtenu du mélézitose incomplètement interverti, donnent le poids moléculaire de la formule générale des glucoses $C^6H^{12}O^6$, qui se trouve en contradiction avec la constitution de cette substance établie par l'analyse, aussi bien qu'avec la combinaison $C^{12}H^{21}O^{11}Na$ qu'il forme avec le sodium, contradiction que l'état actuel de nos connaissances relativement à ce sujet ne nous permet pas encore de résoudre. Ces cinq essais furent faits chacun avec une dissolution aqueuse supposant $T = 19$; les essais 6 et 7, avec une dissolution d'endécacétylmélézitose dans la benzine, supposant $T = 49$, et donnèrent, comme on le voit, le poids moléculaire conforme à la formule (1).

Les recherches qui viennent d'être exposées ont été faites au laboratoire chimique de M. Markovnikoff, de l'Université de Moscou, auquel je dois exprimer ici ma gratitude pour l'aide qu'il m'a donnée.

Moscou, 1889, mai $\frac{2}{14}$.

RECHERCHES SUR LES HYPOAZOTITES;

PAR M. MAQUENNE.

Divers a décrit sous le nom d'*acide hypoazoteux* un produit qui se forme par réduction des azotites alcalins sous l'influence de l'amalgame de sodium (2). Ce corps, extrêmement instable, est facile à caractériser par son sel d'argent, qui se précipite sous forme d'une poudre jaune

(1) D'après mes recherches, le *mélézitose* présente le second cas d'une saccharose formée de 3 molécules de glucose. Le premier était celui de la *raffinose*.

(2) *Chem. News*, t. XXIII, p. 206.

toutes les fois qu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution neutre ou acétique d'acide hypoazoteux.

L'hypoazotite d'argent, quoique plus stable que l'acide hypoazoteux libre, est assez difficile encore à obtenir pur ; Divers lui-même n'a jamais pu arriver à des dosages constants; son produit renferme toujours un peu moins d'argent que la quantité théorique, et il explique les écarts de ses analyses en admettant que l'hypoazotite d'argent fixe peu à peu l'oxygène de l'air et se transforme en partie en azotite qui reste mélangé ou uni chimiquement au sel primitif, formant avec lui une sorte de combinaison double. Néanmoins l'auteur propose pour l'acide hypoazoteux la formule AzOH, qui présente l'avantage de faire comprendre immédiatement la production de ce corps aux dépens de l'acide azoteux. Remarquons à ce propos que, dans l'hypothèse de Divers, l'acide hypoazoteux ne saurait être un véritable acide : il représenterait plutôt une imide $O = AzH$, dont l'hypoazotite d'argent serait un dérivé métallique comparable aux cyanates; mais alors on ne s'explique plus pourquoi, dans les produits de décomposition des hypoazotites, se trouve toujours une dose considérable de protoxyde d'azote, dont la molécule renferme deux atomes d'azote réunis l'un à l'autre. Cette seule circonstance tendrait à faire admettre pour l'acide hypoazoteux une formule plus complexe que celle de Divers, si l'on ne se rappelait que l'hydroxylamine donne aussi naissance au même gaz quand elle se décompose.

Dans un travail encore récent, MM. Berthelot et Ogier [1] ont repris l'étude de l'hypoazotite d'argent, en vue surtout de déterminer sa chaleur de formation, qui, d'après toutes les probabilités, devait être fortement négative; ils constatent en passant que le sel de Divers renferme toujours un peu d'eau, même après un séjour prolongé dans le vide sec, et qu'il contient un excès d'oxygène correspondant à

---

[1] *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 30 et 84.

peu près au quart de ce qu'il devrait renfermer d'après Divers. Les auteurs proposent alors la formule $Az^4O^5Ag^4$, sans insister d'ailleurs, et ils terminent leur Mémoire en donnant la chaleur de formation de l'acide hypoazoteux par rapport aux poids moléculaires exprimés par les deux formules en présence.

MM. Berthelot et Ogier signalent en outre quelques réactions nouvelles de l'hypoazotite d'argent, en particulier son oxydation par le brome dissous, qui le transforme presque intégralement en nitrate. Cette réaction, qui a servi de base à l'étude calorimétrique de l'hypoazotite d'argent, est d'autant plus intéressante qu'elle paraît être la seule qui présente quelque caractère de netteté. Les autres oxydants n'agissent que très incomplètement ou bien provoquent une décomposition complexe, avec mise en liberté d'azote et de protoxyde d'azote, et production d'acide azotique en proportions variables. Ces faits, ainsi que les auteurs le font judicieusement remarquer, plaident encore en faveur d'une formule à plusieurs atomes d'azote.

D'autre part, Van der Plaats (1), puis Zorn (2), donnent des analyses de l'hypoazotite d'argent qui concordent avec la formule de Divers; le dernier de ces auteurs signale un nouveau mode de formation des hypoazotites dans l'action de l'oxyde ferreux sur l'azotite de sodium, et propose pour ces sels une formule double de celle qu'avait adoptée Divers; il se fonde, pour émettre cette opinion, sur ce que la densité de vapeur de l'hypoazotite d'éthyle, qui s'obtient aisément en décomposant l'hypoazotite d'argent sec par l'iodure d'éthyle, paraît être voisine de 4, tandis que la formule AzO, C^2H^5 conduit au nombre 2; mais il faut remarquer que, l'hypoazotite d'éthyle étant éminemment explosif et peu volatil (son point d'ébullition est certainement supérieur à celui de l'iodure d'éthyle), l'expérience

(1) *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, 1877, p. 1507.

(2) *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, t. X, p. 1306; t. XI, p. 1630, et t. XV, p. 1258.

a dû être faite sous pression réduite et à basse température, dans la vapeur de sulfure de carbone et de chloroforme; dans ces conditions, le nombre trouvé ne présente aucune garantie d'exactitude et ne peut servir évidemment à trancher la question de la formule qu'il faut attribuer aux hypoazotites.

Dans l'hypothèse de la formule $Az^2O^2H^2$, l'acide hypoazoteux devient bibasique; Zorn cherche alors à préparer des hypoazotites acides et croit à l'existence d'un sel de baryum renfermant $Az^2O^2Ba + Az^2O^2H^2$; mais ce corps n'a été obtenu qu'en dissolution, en traitant l'hypoazotite de baryum par une demi-molécule d'acide sulfurique, et n'est sans doute qu'un mélange d'acide hypoazoteux et d'hypoazotite de baryum dissous.

L'auteur termine en considérant l'acide hypoazoteux comme un diazoïque de la série grasse, et assigne à l'hypoazotite d'éthyle la formule

$$\begin{array}{c} Az.\ OC^2H^5 \\ \| \\ Az.\ OC^2H^5 \end{array}$$

On voit donc que, encore aujourd'hui, il règne une grande incertitude sur la composition des hypoazotites; cela tient à ce que le seul composé de cet ordre qui ait été étudié sérieusement, l'hypoazotite d'argent, est à peu près impossible à obtenir exempt de matières étrangères : amorphe, fortement coloré en jaune, il ne présente aucun caractère extérieur de pureté. MM. Berthelot et Ogier y ont reconnu la présence constante d'une petite quantité d'eau; moi-même, j'ai observé qu'il renferme presque toujours un peu d'oxyde de fer provenant du sodium ; enfin, il est évident que la grandeur du poids atomique de l'argent est une mauvaise condition pour l'établissement du rapport qui existe entre l'oxygène et l'azote dans le sel de Divers.

L'instabilité des hypoazotites, qui va parfois, comme dans le cas de leurs dérivés alcooliques, jusqu'à les rendre

explosifs, ne peut servir de guide ici; car ce caractère se retrouve, à un degré variable, dans les autres combinaisons oxygénées de l'azote et tient uniquement à la formation endothermique de tous ces composés, ainsi que M. Berthelot l'a fait voir depuis longtemps déjà.

J'ai essayé de préparer quelques hypoazotites nouveaux, et j'ai reconnu que les hypoazotites de calcium et de strontium cristallisent aisément et possèdent une composition rigoureusement constante; d'un poids moléculaire peu élevé, ils se prêtent mieux que le sel argentique à la détermination d'une formule; enfin, ils donnent avec l'acide acétique des combinaisons complexes, cristallisables comme les sels neutres, et pouvant être comparées aux acétates acides de M. Villiers.

L'analyse de tous ces corps donne des résultats identiques en ce qui touche au rapport de l'oxygène à l'azote dans l'acide hypoazoteux.

L'hypoazotite d'argent qui a servi de base à toutes ces préparations a été obtenu par le procédé de Divers, en réduisant l'azotite de sodium, en solution à 5 pour 100 environ, par l'amalgame de sodium cristallisé à 2 pour 100. Les proportions qui ont paru les plus avantageuses sont 750^{gr} d'amalgame pour 20^{gr} d'azotite. Quand la réaction est terminée, on acidule légèrement la liqueur par l'acide acétique; on ajoute 4^{gr} d'azotate d'argent préalablement dissous et l'on chauffe au bain-marie jusque vers 80°; on décante alors le liquide surnageant, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau chaude à deux ou trois reprises différentes.

Ainsi préparé, l'hypoazotite d'argent est gris foncé, mélangé d'argent réduit et souvent d'oxyde de fer; il n'est pas utile de le purifier quand on se propose de le transformer en hypoazotites alcalino-terreux.

Hypoazotite de calcium $Az^2O^2Ca + 4H^2O$.

Pour préparer ce sel, on délaye dans 50^{cc} d'eau environ l'hypoazotite d'argent provenant de 20^{gr} d'azotite de sodium, avec le filtre qui le renferme, puis on ajoute une quantité d'acide azotique étendu capable de dissoudre au plus un tiers du précipité, et, en agitant, un léger excès de chlorure de calcium pur; on filtre rapidement la liqueur, on lave le chlorure d'argent séparé avec quelques centimètres d'eau et l'on verse dans le liquide filtré un excès d'ammoniaque; après quelques secondes d'agitation, on voit se produiré un précipité cristallin, qui s'attache d'abord aux points du verre où l'agitateur a frotté, puis qui se dépose rapidement; on recueille ce précipité sur un filtre sans plis et on le lave, d'abord à l'eau, ensuite à l'alcool, enfin à l'éther; après dessiccation à l'air libre, on le conserve sous une cloche, en présence d'acide sulfurique.

Lorsqu'on n'a pas employé une trop forte proportion d'acide azotique dans le traitement décrit ci-dessus, ce corps est de l'hypoazotite de calcium pur, absolument homogène à l'examen microscopique; autrement, il renferme un peu d'oxyde de fer et présente alors une légère teinte jaunâtre. On s'est assuré expressément que ce sel ne renferme pas d'ammoniaque.

Le rendement est faible : 100^{gr} d'azotite de sodium donnent seulement $3^{gr},5$ à 5^{gr} d'hypoazotite de calcium.

Ce composé constitue une poudre cristalline, stable à la température ordinaire; presque complètement insoluble dans l'eau, il se dissout dans les acides étendus, y compris l'acide acétique, mais se décompose alors lentement à la façon de l'acide hypoazoteux libre; par addition d'ammoniaque à ses dissolutions acides fraîchement préparées, on reprécipite le sel avec tous ses caractères primitifs.

Dans l'étuve, à 100°, l'hypoazotite de calcium s'effleurit rapidement et, après une demi-heure, ne change plus de poids; mais si, alors, on le mouille un peu et qu'on le

dessèche une seconde fois, on le voit prendre un nouveau poids fixe inférieur au précédent; il se produit donc, sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'eau, un commencement de décomposition qui est vraisemblablement dû à une sorte d'équilibre qui s'établit entre la chaux, d'une part, l'acide hypoazoteux et l'eau jouant le rôle d'acide, d'autre part; il est facile, d'ailleurs, de constater autrement cette décomposition, en chauffant, par exemple, au bain-marie, une petite quantité d'hypoazotite de calcium enfermé dans un tube vide d'air: on observe à l'ouverture du tube qu'il s'est dégagé des gaz, en partie absorbables par l'alcool, et par conséquent riches en protoxyde d'azote.

L'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau, décompose l'hypoazotite de calcium avec effervescence; il est nécessaire de chauffer légèrement pour achever la décomposition de l'acide hypoazoteux devenu libre. En opérant dans le vide, sur $0^{gr},300$ de sel pur, on a recueilli ainsi $39^{cc},0$ de gaz, mesurés à $13^{o},5$ et 766^{mm}. Essayés à l'eudiomètre, ces gaz ont donné le résultat suivant :

	cc
Gaz analysé	3,9
Hydrogène	8,5
Volume après explosion	9,1

La contraction étant de $3^{cc},3$, le gaz renfermait 84,6 pour 100 de protoxyde d'azote, et par conséquent 15,4 pour 100 d'azote libre.

Une seconde analyse a donné une contraction de $3^{cc},7$ pour $4^{cc},45$ de gaz, résultat qui concorde à deux centièmes près avec le précédent.

L'anhydride hypoazoteux présentant, ainsi qu'on va l'établir, la même composition que le protoxyde d'azote, on voit qu'il manque dans les gaz dégagés une partie de l'oxygène contenu dans l'acide; cet oxygène se retrouve dans le résidu de la réaction sous forme d'acide azotique; d'ailleurs, il manque également dans les gaz un peu d'azote, car les $39^{cc},0$ recueillis, considérés comme azote pur, pè-

seraient seulement $46^{mgr},22$, alors que l'hypoazotite employé en renfermait $48^{mgr},75$.

Ces faits peuvent être rapprochés de ceux qui ont été observés par MM. Berthelot et Ogier dans la décomposition de l'hypoazotite d'argent.

Dosage du calcium. — Le dosage du calcium, dans ce sel, ne présente aucune espèce de difficulté : il suffit de décomposer la matière par l'acide sulfurique et de calciner le résidu, en prenant soin de recouvrir la capsule d'une rondelle de papier lavé à l'acide fluorhydrique, dont on négligera ultérieurement les cendres, pour éviter les pertes par projection. On a ainsi trouvé, en opérant chaque fois sur $0^{gr},500$ de produit, provenant de différentes préparations :

Sulfate de chaux	$0^{gr},396$	$0^{gr},394$	$0^{gr},392$	$0^{gr},393$

On déduit de là, pour 100 d'hypoazotite de calcium :

Calcium.....	23,29	23,17	23,05	23,11

En moyenne : 23,16.

Dosage de l'azote. — L'azote a été dosé par la méthode Dumas, en interposant une longue colonne de cuivre métallique pour décomposer le protoxyde d'azote qui se dégage :

Matière	$0^{gr},500$.
Volume de l'azote.....	$67^{cc},85$ à 13° et $759^{mm},4$ (corr.).
Poids de l'azote.....	$81^{mgr},25$.

Soit 16,25 pour 100.

Dosage de l'eau. — Les dosages de calcium et d'azote qui précèdent s'accordent à peu près également bien avec les formules $Az^2O^2Ca + 4H^2O$ et $Az^4O^5Ca^2 + 7H^2O$, qui ne diffèrent que par la substitution d'un atome d'oxygène à une molécule d'eau, soit par deux atomes d'hydrogène. Le choix entre ces deux formules dépendait donc uniquement du dosage de l'eau d'hydratation ; aussi a-t-on cher-

ché à déterminer celle-ci avec toute l'exactitude désirable.

J'ai déjà fait remarquer que l'hypoazotite de calcium se déshydrate rapidement à la température de 100° et subit ainsi une perte de poids qui paraît être fixe; cette perte de poids, dans trois opérations successives, a été trouvée égale à 41,2; 41,6 et 41,4 pour 100, mais ces chiffres ne peuvent être considérés, en ce qui regarde le dosage de l'eau, que comme approximatifs, car l'action de la chaleur sur l'hypoazotite de calcium est complexe : une partie de l'acide s'échappe sous la forme de gaz, ce qui tend à donner un dosage d'eau trop fort, et, d'autre part, une partie de l'eau reste unie au résidu sous forme d'hydrate de chaux, donnant ainsi lieu à une seconde cause d'erreur qui ne peut exactement compenser la première.

J'ai alors cherché, devant la difficulté d'obtenir des résultats rigoureux, à resserrer le dosage réel entre deux limites voisines, dont l'une soit un minimum et l'autre un maximum.

Le minimum a été déterminé en dosant par absorption l'eau qui se dégage du sel chauffé à 100°; pour cela, l'hypoazotite de calcium était placé, dans une nacelle en platine, au milieu d'un tube horizontal, étiré à l'une de ses extrémités, et relié à un tube en U à ponce sulfurique; on commençait par dessécher complètement l'appareil en y faisant passer un courant d'air sec, à froid, puis on adaptait le tube en U et, à l'aide d'un courant de vapeur parcourant un serpentin de plomb enroulé autour du tube horizontal, on échauffait celui-ci jusqu'à 100°; l'eau dégagée était retenue et pesée dans le tube à ponce sulfurique.

On a trouvé ainsi 40,8 pour 100 d'eau, nombre minimum; car le résidu retient, ainsi qu'on l'a déjà dit, une petite quantité d'eau à l'état d'hydrate de chaux.

Le maximum, enfin, a été donné par l'analyse organique : le sel était mélangé, dans une nacelle de platine, avec dix fois son poids environ de bichromate de potasse, récemment fondu et conservé dans l'air sec; plusieurs essais pré-

liminaires ont montré que l'erreur en excès provenant du petit apport d'eau qui résulte de l'introduction dans le tube à analyse de la nacelle et du bichromate ne dépasse pas $0^{gr},004$, ce qui correspond à 0,8 pour 100 dans le cas d'un dosage effectué sur $0^{gr},500$ de matière. Cette erreur peut du reste être diminuée encore en faisant passer un courant d'air sec dans le tube renfermant la matière et le bichromate, avant de procéder à l'analyse proprement dite. Avec cette précaution, on a trouvé 41,8 pour 100 d'eau; en la négligeant, on a obtenu des nombres un peu plus forts : 42,4 et 42,6 pour 100.

Il résulte de ces chiffres que l'hypoazotite de calcium renferme certainement plus de 41 pour 100 d'eau et vraisemblablement un peu moins de 42; j'adopterai comme résultat final 41,80.

La formule de l'hypoazotite de calcium se trouve alors rigoureusement établie, ainsi qu'on en pourra juger par le Tableau comparatif suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $Az^2O^2Ca + 4H^2O$.	Calculé pour $Az^4O^5Ca^2 + 7H^2O$.
Azote.....	16,25	16,28	16,37
Calcium...	23,16	23,26	23,39
Eau.....	41,80	41,86	36,84

Oxydation par les haloïdes. — MM. Berthelot et Ogier ont fait voir que l'hypoazotite d'argent se transforme en azotate, sous l'influence de l'eau bromée, à quelques centièmes près. La même réaction a lieu avec l'hypoazotite de calcium, et il était important de déterminer ici la quantité de brome nécessaire pour effectuer la transformation, car on pouvait y trouver une vérification des résultats fournis par l'analyse seule.

J'ai fait usage, comme liquide oxydant, d'une dissolution renfermant environ 20^{gr} de brome et 50^{gr} de bromure de potassium par litre, et, pour éviter l'erreur due à la volatilisation d'une partie du brome pendant le cours du trai-

tement, j'ai suivi une méthode comparative qui peut être employée avec avantage dans toutes les recherches de ce genre, et que je crois utile de décrire en détail.

Dans un flacon fermant à l'émeri on introduisait d'abord 20^{cc} d'une solution chlorhydrique à $9^{gr},9$ d'acide arsénieux par litre ($\frac{1}{20}$ de molécule), puis 20^{cc} d'eau bromée; le flacon était immédiatement bouché, on agitait, puis on détruisait l'excès de brome par 10^{cc} de la solution arsénieuse; on ajoutait assez de bicarbonate de soude pur pour rendre la liqueur alcaline, enfin on titrait l'acide arsénieux restant par une solution normale d'iode à $12^{gr},7$ par litre. Cette dernière liqueur correspondait exactement à un volume moitié moindre de solution arsénieuse.

On recommençait alors la même série d'opérations, en remplaçant les 20^{cc} d'acide arsénieux employés au début par $0^{gr},100$ d'hypoazotite de calcium; il est évident que dans ces conditions les pertes de brome possibles se compensent, et que la quantité d'haloïde nécessaire pour oxyder l'hypoazotite est donnée, en dixièmes d'atome, par l'expression $x = V' - V + 40$, dans laquelle V' et V représentent, en centimètres cubes, les volumes d'iode employés dans les deux titrages.

On est ainsi arrivé aux résultats suivants :

Durée de l'attaque.	Titrage avec		Atomes d'iode pour	
	20^{cc} As^2O^3.	$0^{gr},100$ hypoazotite.	1^{gr} hypoazotite.	Az^2O^2Ca.
	cc	cc		
15^{min}	6,2	10,9	44,7	7,69
30^{min}	6,3	11,9	45,6	7,84
1^{h}	6,4	11,4	45,0	7,74
30^{min}	6,6	11,7	45,1	7,76

La moyenne de tous ces résultats est 7,76, nombre évidemment plus rapproché de 8 que de 7, et qui s'accorde donc mieux avec la formule Az^2O^2Ca qu'avec toute autre renfermant davantage d'oxygène. On remarquera cependant

qu'il n'a jamais été possible d'atteindre le chiffre théorique 8 : ce fait tient à ce qu'une partie du sel, décomposée par l'acide bromhydrique qui se forme pendant la réaction, laisse dégager des gaz qui échappent par suite à l'oxydation ; on voit, en effet, se produire toujours dans le liquide une très légère effervescence, au moment même de la dissolution de l'hypoazotite de calcium. Le chlore a donné exactement les mêmes résultats que le brome. En opérant de la même manière que ci-dessus, on a trouvé, en employant une solution de chlore comme oxydant :

Durée de l'attaque.	Titrage avec		Atomes d'iode pour	
	20^{cc} As^2O^3.	$0^{gr},100$ hypoazotite.	1^{gr} hypoazotite.	Az^2O^2Ca.
15^{min}	$8^{cc},8$	$13^{cc},9$	45,1	7,76
30^{min}	$9^{cc},1$	$14^{cc},3$	45,2	7,77

Ici encore, l'oxydation n'arrive pas à être absolument complète. Les autres oxydants, tels que l'iode, l'acide chromique ou les hypobromites alcalins, donnent lieu à une vive effervescence; quant au permanganate de potassium, il n'agit qu'avec une extrême lenteur, même en solution acide, sans donner de réaction assez nette pour permettre un titrage.

Hypoazotite de strontium $Az^2O^2Sr + 5H^2O$.

Ce sel s'obtient, comme le précédent, sous la forme d'une poudre cristalline assez dense, lorsqu'on décompose l'hypoazotite d'argent brut par le chlorure de strontium, en présence d'une petite quantité d'acide azotique, puis qu'on sature le liquide filtré par l'ammoniaque.

Ce sel paraît être plus stable que le composé calcique correspondant : c'est ainsi qu'à 100°, dans le vide, il ne dégage qu'une trace de gaz, représentant moins d'un demi-centième du poids du sel employé; aussi peut-on effectuer ici le dosage de l'eau d'hydratation par simple dessiccation à l'étuve.

Dosage du strontium. — $0^{gr},500$ d'hypoazotite de strontium ont donné :

Sulfate de strontium ..... $0^{gr},386$

correspondant, pour 100, à :

Strontium 36,80

Dosage de l'azote. — $0^{gr},300$ de sel ont dégagé :

Azote..... $30^{cc},95$, à 17° et $741^{mm},1$ (corr.)

On en déduit, pour 100 :

Azote 11,89

Dosage de l'eau. — Par perte de poids à l'étuve, on a trouvé :

Eau, pour 100..... 38,00

Par l'analyse organique, avec le bichromate de potasse, on a obtenu un nombre très voisin du précédent, 38,30.

J'admettrai la moyenne de ces deux résultats, soit 38,15 pour 100.

En résumé, l'hypoazotite de strontium renferme :

	Trouvé.	Calculé.
Strontium.....	36,80	36,84
Azote	11,89	11,79
Eau.....	38,15	37,89

ce qui vérifie la formule précédemment indiquée.

Oxydation par le brome. — En opérant de la même manière que pour l'hypoazotite de calcium, on a trouvé :

Durée de l'attaque.	Titrage avec 20^{cc} As^2O^3.	Titrage avec l'hypoazotite.	Atomes d'iode employés.	Atomes d'iode pour Az^2O^2Sr.
	cc	cc gr		
15^{min}.....	10,8	18,4 (0,150)	4,76	7,54
30^{min}.....	11,1	3,2 (0,100)	3,21	7,62
30^{min}.....	11,1	3,5 (0,100)	3,24	7,70

La moyenne 7,62 est un peu inférieure à celle que l'on a obtenue avec l'hypoazotite de calcium, mais assez voisine encore du nombre théorique exigé par la formule Az^2O^2Sr.

Hypoazotite de baryum.

Ce sel a été décrit par Zorn comme anhydre; il m'a été impossible de l'obtenir à cet état. Préparé comme les hypoazotites de calcium et de strontium, il paraît contenir environ deux molécules d'eau qu'il perd facilement par efflorescence, mais d'une manière incomplète; précipité par l'ammoniaque de sa solution acétique, il renferme moins d'eau, mais ne peut être encore desséché entièrement, même à 100°; un semblable produit, maintenu pendant vingt minutes à l'étuve, a donné à l'analyse 68,6 pour 100 de baryum et 12,9 d'azote : la formule Az^2O^2Ba exigerait 69,5 et 14,2; au rouge sombre il éprouvait un commencement de fusion, ce qui montre la présence, dans ce sel, d'une certaine quantité d'hydrate de baryte.

En résumé, l'hypoazotite de baryum paraît être difficile à obtenir pur; il est évident par suite que ce corps se prête mal aux déterminations analytiques.

Acétohypoazotite de calcium

$$Az^2O^2Ca + (C^2H^3O^2)^2Ca + 2(C^2H^4O^2) + 4H^2O.$$

Projeté par petites portions à la fois dans l'acide acétique à 30 pour 100, l'hypoazotite de calcium se dissout facilement sans effervescence; puis, lorsque la liqueur approche de la saturation, on voit apparaître des aiguilles blanches, allongées, qui s'accroissent rapidement.

Ces cristaux, débarrassés de leur eau mère par essorage à la trompe et pression entre des papiers buvards, représentent une combinaison d'hypoazotite et d'acétate acide de calcium; ils sont solubles dans l'eau et sensiblement neutres au papier de tournesol.

Stables pendant quelques jours, ils se décomposent peu à peu, en dégageant de l'eau et des gaz et en laissant un résidu d'acétate neutre de chaux.

La solution de ce corps, fraîchement préparé, donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune d'hypoazotite d'argent.

Dosage du calcium.

I.	Matière.....	$0^{gr},291$
	SO^4Ca.....	$0^{gr},176$

correspondant à 17,79 pour 100 de calcium.

II.	Matière.....	$0^{gr},400$ (autre échantillon)
	SO^4Ca.....	$0^{gr},240$

correspondant à 17,65 pour 100 de calcium.

Moyenne 17,72

Dosage de l'azote.

I.	Matière.....	$0^{gr},300$
	Gaz recueilli ..	$16^{cc},0$, à 15° et $742^{mm},6$ (corr.)
	Azote, pour 100	6,20
II.	Matière.....	$0^{gr},400$ (autre échantillon)
	Gaz recueilli ..	$22^{cc},05$, à 14°,5 et $729^{mm},6$
	Azote, pour 100	6,31

Moyenne..... 6,25

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière.....	$0^{gr},500$ (2e échantillon)
Acide carbonique....	0,390
Eau	0,220

On tire de là la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Calcium.....	17,72	17,77
Azote.....	6,25	6,22
Carbone.....	21,27	21,33
Hydrogène	4,89	4,89

qui justifie pleinement la formule proposée.

Essai cryoscopique. — La formule précédente pourrait être dédoublée, dans l'hypothèse où l'acide hypoazoteux serait seulement monobasique, et écrite sous la forme $AzO\ Ca, C^2H^3O^2 + C^2H^4O^2 + 2H^2O$, qui rappelle immédiatement le sesquiacétate de calcium de M. Villiers [1] $(C^2H^3O^2)^2Ca + C^2H^4O^2 + H^2O$. Ces deux formules ne diffèrent, en effet, que par la substitution d'un reste hypoazoteux AzO à une molécule d'oxacétyle $C^2H^3O^2$.

Pour décider entre ces deux expressions, il était possible d'utiliser la méthode cryoscopique de M. Raoult; car, d'après cet auteur, l'abaissement du point de congélation produit par les acides bibasiques est beaucoup plus faible, moitié moindre environ, que celui qui résulte de la présence d'acides monobasiques; cependant la méthode cryoscopique n'a encore été soumise qu'à un petit nombre de vérifications relativement aux sels métalliques, et il m'a semblé plus sûr, pour donner quelque valeur aux résultats obtenus, de comparer directement des solutions équimoléculaires de sesquiacétate et d'acétohypoazotite de calcium.

Il est évident que, si ces deux sels présentent la même constitution chimique, ils doivent provoquer l'un et l'autre un même abaissement du point de congélation; toute différence, au contraire, entre ces abaissements, impliquera une différence du même ordre dans la constitution des deux corps.

L'acétate acide de calcium qui m'a servi dans ces recherches a été préparé simplement en faisant cristalliser de l'acétate neutre de chaux dans un excès d'acide acétique; il renfermait 16,94 pour 100 de calcium, la théorie exigeant 16,95.

Une solution renfermant $1^{gr},18$ de sesquiacétate de calcium ($\frac{1}{200}$ de molécule) pour 20^{cc} d'eau s'est congelée à $-1^{\circ},70$.

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 175.

La même liqueur, additionnée encore de 20^{cc} d'eau, s'est congelée à $-0^{\circ},88$, ce qui montre que, entre ces limites de concentration, il y a bien proportionnalité entre le poids du sel dissous et l'abaissement qu'il détermine.

On déduit de là, pour l'abaissement moléculaire du point de congélation,

$$A = \frac{1,70 \times 236}{1,18 \times 5} = 68.$$

Ce nombre est d'accord avec celui que donne le calcul. En effet, d'après M. Raoult, les sels se comportent, quand on fait congeler leurs dissolutions étendues, comme si leurs éléments électrochimiques étaient séparés, de sorte que l'abaissement moléculaire correspondant à chacun d'eux est la somme des abaissements produits par leurs constituants métalliques et acides ; or, l'abaissement moléculaire des sels renfermant un métal diatomique et un acide monovalent est égal à 45 ; celui des acides monobasiques est égal à 19 ; on doit donc avoir, pour le sesquiacétate de calcium, $A = 45 + 19 = 64$, nombre très voisin de celui qu'a donné l'expérience.

Le même essai a été répété avec une solution renfermant $1^{gr},12$ d'acétohypoazotite de calcium ($\frac{1}{200}$ de molécule pour la formule à un seul atome de métal) pour 20^{cc} d'eau.

Le liquide s'est congelé à $-1^{\circ},30$, et, après addition de 20 autres centimètres cubes d'eau, à $-0^{\circ},67$. On en déduit

$$A = \frac{1,30 \times 225}{1,12 \times 5} = 52.$$

Ce résultat est, comme on le voit, assez éloigné du précédent et est de nature à écarter l'acétohypoazotite de calcium du sel de M. Villiers.

Bien plus, ce nombre concorde à peu près exactement avec celui que donne le calcul dans l'hypothèse d'une

formule double. En effet, la valeur de A devient alors égale à 104, et, si l'on détermine la valeur de l'abaissement moléculaire du corps

$$Az^2O^2Ca + (C^2H^3O^2)^2Ca + 2(C^2H^4O^2),$$

en se rappelant que l'abaissement partiel dû aux acides bibasiques est égal à 9 et celui des métaux divalents à 8, on obtient

$$A = 9 + 8 + 45 + 38 = 100,$$

nombre voisin de celui qui a été trouvé.

Il semble donc que la formule double doit être préférée et que, par conséquent, l'acide hypoazoteux doit être considéré comme bibasique.

Acétohypoazotite de strontium

$$Az^2O^2Sr + (C^2H^3O^2)^2Sr + 2(C^2H^4O^2) + 3H^2O.$$

Ce composé prend naissance dans les mêmes conditions que l'acétohypoazotite de calcium; comme lui, il cristallise en petites aiguilles prismatiques, mais se dissout moins facilement dans l'eau ; il se décompose après quelques jours à la température ordinaire, immédiatement si on le porte à l'étuve.

Dosage du strontium.

	gr
Matière	0,4002
SO^4Sr	0,2783

soit 33,15 pour 100 de strontium.

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},3007$
Gaz recueilli : $14^{cc},6$ à 18° et $743^{mm},2$ (corr.)	

correspondant à 5,59 pour 100 d'azote.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,400
Acide carbonique	0,2692
Eau	0,1369

En résumé, l'acétohypoazotite de strontium présente la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Strontium	33,15	33,21
Azote	5,59	5,31
Carbone	18,35	18,22
Hydrogène	3,80	3,80

Acétohypoazotite de baryum

$$Az^2O^2Ba + (C^2H^3O^2)^2Ba + 2(C^2H^4O^2) + 3H^2O.$$

On le prépare comme les corps précédents; il paraît être moins stable et plus difficile à obtenir pur. Néanmoins sa formule n'est pas douteuse.

Dosage du baryum.

	gr
Matière	0,3004
SO^4Ba	0,2282

ce qui correspond à 44,66 pour 100 de baryum.

Dosage de l'azote.

Matière ..... $0^{gr},300$

Gaz recueilli : $10^{cc},7$ à 21° et $732^{mm},2$ (corr.)

soit 4,04 pour 100 d'azote.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,300
Acide carbonique	0,1679
Eau	0,0844

On déduit de là :

	Trouvé.	Calculé.
Baryum	44,66	43,77
Azote	4,04	4,47
Carbone	15,26	15,34
Hydrogène	3,13	3,19

Les combinaisons que je viens de décrire sont les seules qu'il ait été possible jusqu'à présent d'obtenir pures et cristallisées : les autres sont très solubles dans l'eau et im-

possibles à séparer de leurs dissolutions, comme les hypoazotites alcalins ou l'hypoazotite de magnésium, ou bien présentent l'aspect de précipités amorphes, généralement insolubles dans l'acide acétique faible, comme l'hypoazotite d'argent et l'hypoazotite de cuivre, qui possède une belle couleur vert jaunâtre.

Les composés complexes que j'ai fait connaître sous le nom d'*acétohypoazotites* semblent se former seulement avec l'acide acétique; l'acide formique, en réagissant sur les hypoazotites alcalino-terreux, ne donne en effet rien de semblable : il provoque une décomposition totale de ces sels et leur transformation en formiates ordinaires.

Conclusions.

En résumé, l'acide hypoazoteux donne avec un grand nombre de bases, vraisemblablement avec toutes, des combinaisons qui présentent tous les caractères de véritables sels : ces sels sont relativement stables lorsqu'ils sont insolubles, à cause sans doute de la plus grande chaleur dégagée au moment de leur production.

Les hypoazotites alcalino-terreux cristallisent avec facilité et présentent exactement les rapports de composition exigés par la formule de Divers.

Les mêmes hypoazotites neutres contractent avec les acétates acides des métaux correspondants des combinaisons cristallisées, qui se rapprochent, par leur formule la plus simple, des sesquiacétates décrits par M. Villiers, mais qui, très probablement, s'en écartent par un poids moléculaire plus élevé, en sorte qu'elles constituent de véritables sels doubles avec excès d'acide.

Il résulte de cette dernière considération que l'acide hypoazoteux supposé libre a pour formule probable $Az^2O^2H^2$.

Cette conclusion est conforme à celle qu'avait énoncée autrefois Zorn; elle est également d'accord avec la production bien connue de protoxyde d'azote dans la décom-

position de l'acide hypoazoteux, surtout si l'on remarque que, d'après les recherches de M. Berthelot, cette transformation s'effectue avec un dégagement notable de chaleur. Enfin elle explique le peu de volatilité de son dérivé éthylique, comparé à l'azotite d'éthyle et même au nitréthane, dont le degré d'oxydation inférieur devrait bouillir de 30° à 40°, en tenant compte de la différence qui existe entre les points d'ébullition du nitrate et de l'azotite d'éthyle.

Remarquons enfin, en faveur de la polyatomicité de l'acide hypoazoteux, que l'expression $Az^2O^2H^2$ rend mieux compte que l'ancienne formule de Divers de la complexité des réactions auxquelles les hypoazotites donnent naissance en se décomposant, réactions qui sont encore facilitées par les phénomènes exothermiques qui accompagnent cette décomposition.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES HYPOAZOTITES;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences de M. Maquenne sur les hypoazotites, exposées dans le Mémoire précédent, me paraissent décider la question de la formule de l'acide hypoazoteux : cette formule répond aux rapports proposés par M. Divers, mais avec un poids moléculaire double. L'analyse complète des sels de chaux et de strontiane, plus purs et mieux définis que le sel d'argent, toujours exposé à contenir un peu d'azotite, lève les doutes qui subsistaient à cet égard. J'ai profité de la circonstance pour déterminer de nouveau la chaleur de formation de l'acide hypoazoteux au moyen de ces composés, que M. Maquenne a bien voulu mettre à ma disposition.

A cet effet, j'ai traité par le brome, dissous dans le bromure de potassium et employé en dose double de la théorie, le sel de chaux, composé très bien cristallisé, qui répond à la formule

$$Az^2O^2, 2CaO, 4H^2O^2.$$

Ce corps étant insoluble, j'ai opéré sur les cristaux préalablement pesés, et je les ai broyés dans le calorimètre même avec mon écraseur. La liqueur renfermait $59^{gr},5$ de bromure et 12^{gr} de brome libre, par litre.

J'ai employé 1^{gr} d'hypoazotite dans chaque expérience, les quantités dont je pouvais disposer étant très limitées ; j'ai opéré vers 24°.

En admettant la réaction suivante (¹) :

$$Az^2O^2, 2CaO, 4H^2O^2 + 8Br \text{ (dissous dans } KBr) + 8HO$$
$$= 2(AzO^5, HO) \text{ diss.} + 2CaBr \text{ diss.} + 6HBr \text{ diss.} + 4H^2O^2,$$

j'ai trouvé, dans deux essais, tout calcul fait, pour 172^{gr} de sel :

	Cal
	+ 41,24
	+ 41,56
Moyenne.....	$+41^{Cal},40$

Mais le brome avait déjà dégagé $+1^{Cal},33$ par équivalent dissous dans le bromure alcalin. Si le brome eût été libre, on aurait donc eu en plus $+10^{Cal},64$.

Le total, relatif au brome libre, serait dès lors : $+52^{Cal},04$.

Pour pouvoir rapporter cette réaction à l'acide hypoazoteux, j'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on dissout le sel calcaire précédent dans l'acide chlorhydrique étendu, en admettant un déplacement sensiblement total, conformément à ce qui arrive pour les sels des acides faibles.

J'ai trouvé, en opérant sur 1^{gr} du sel et un grand excès d'acide :

$Az^2O^2, 2CaO, 4H^2O^2$ dissous dans $24HCl$ (1 équiv. $= 2^{lit}$), à 23°,5, dégage..... $+6^{Cal},41$

(¹) Réaction vérifiée à 2 pour 100 près environ par M. Maquenne.

On a dès lors, en admettant que l'acide hypoazoteux n'éprouve pas de décomposition instantanée [1],

$$Az^2O^2, H^2O^2 \text{ étendu} + 8\,Br \text{ liquide} + 8\,HO$$
$$= 2(AzO^5, HO) \text{ étendu} + 8\,Br \text{ étendu, doit dégager : } +45^{Cal},63$$

La formation du sel calcaire (insoluble) doit dégager, d'après les nombres obtenus avec l'acide chlorhydrique :

$$Az^2O^2, H^2O^2 \text{ étendu} + 2(CaO, HO) \text{ dissoute} + 2H^2O^2 :$$
$$+28^{Cal},0 - 6^{Cal},4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +21^{Cal},6$$

soit $+10^{Cal},8$, par équivalent de chaux.

J'ai reproduit les mêmes expériences sur le sel de strontiane, corps également bien défini et cristallisé, en opérant dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec le brome dissous dans le bromure alcalin :

$$Az^2O^2, 2SrO, 5H^2O^2 + 8\,Br(\text{diss. dans } KBr) + 8\,HO$$
$$= 2(AzO^5, HO) \text{ diss.} + 2\,SrBr \text{ diss.} + 6\,HBr \text{ diss.} + 5H^2O^2.$$

Cette réaction a dégagé, à 24° : $+42^{Cal},13$;

Soit pour le brome libre : $+52^{Cal},77$.

La dissolution d'une molécule du même sel dans l'acide chlorhydrique étendu a dégagé : $+6^{Cal},39$.

On a dès lors pour la décomposition de l'acide libre :

$$+46^{Cal},38,$$

valeur voisine de la précédente.

La formation du sel de strontiane (insoluble) doit dégager : $+21^{Cal},6$;

Soit $+10^{Cal},8$ par équivalent de strontiane.

J'ai cherché encore à mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux par la potasse ; j'ai essayé, à cet effet, d'opérer une double décomposition entre le sel de strontiane et une solution de sulfate de potasse,

---

[1] Ce qui a été vérifié sensiblement exact, en traitant la liqueur acide par le brome et mesurant la chaleur dégagée.

employée en grand excès. Le nombre obtenu répondrait à une chaleur de neutralisation de :

$+ 15^{Cal},6$ pour 2(KO, HO) étendue;

Ou $+ 7^{Cal},8$ pour 1 équivalent d'alcali, formant un sel soluble avec l'acide hypoazoteux. Mais le caractère simple et total de la double décomposition, sur laquelle repose le calcul, demanderait à être vérifié plus complètement : ce que je n'ai pu faire faute de matière.

Pour évaluer la chaleur de formation de l'acide hypoazoteux par les éléments, je prendrai la moyenne des nombres 45,63 et 46,38, soit : $+ 46^{Cal},0$.

On en déduit :

$$\begin{aligned} &Az^2 \text{ gaz} + O^2 \text{ gaz} + H^2O^2 + \text{eau} \\ &\quad = Az^2O^2, H^2O^2 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad - 57^{Cal},4. \end{aligned}$$

Cette formation a donc lieu avec une absorption de chaleur considérable. Entre cette absorption et le nombre répondant au protoxyde d'azote

$$Az^2 + O^2 = Az^2O^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad - 20^{Cal},6,$$

l'écart est tel qu'il ne saurait être compensé par la combinaison du gaz avec un alcali. On s'explique donc pourquoi le protoxyde d'azote n'est pas absorbé par les alcalis, à la façon de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, pour être changé en acide correspondant; et pourquoi les hypoazotites dégagent, au contraire, si aisément du protoxyde d'azote en se décomposant.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVIII (6e SÉRIE).

Pages.

Recherches sur le magnétisme; par M. MASCART 5

Réaction entre l'acide chromique et l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT 41

Sur la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié; par MM. BERTHELOT et PETIT 65

Chaleur de combustion du carbone dans ses divers états : diamant, graphite, carbone amorphe; par MM. BERTHELOT et PETIT 80

Sur les chaleurs de combustion et de formation des nitriles; par MM. BERTHELOT et PETIT 107

Sur la composition de l'eau thermale de la source « Hammam-es-Salahin » (oasis de Biskra, Algérie); par M. J.-A. MULLER 140

Recherches sur quelques composés azotés de la série aromatique; par M. P. PETIT 145

Recherches sur la conductibilité des corps cristallisés (deuxième Mémoire); par M. JACQUES CURIE 203

Sur l'état de la matière au voisinage du point critique; par MM. CAILLETET et COLARDEAU 269

Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Éthers cyanosuccinique et cyanotricarballylique; par MM. A. HALLER et L. BARTHE 281

Recherches sur les sélénites; par M. BOUTZOUREANO 289

Nouvelles recherches sur l'harmonica chimique; par M. NEYRENEUF 351

Pages.

Détermination des chaleurs de combustion des camphres, acides camphoriques, bornéols et terpilénols, ainsi que de quelques substances se rattachant à ces groupes; par M. LOUGUININE 378

Sur les chaleurs de combustion et les chaleurs de formation de l'isodibutylène et de l'isotributylène; par M. H. MALBOT 404

Sur la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique; par M. PAUL SABATIER 409

Recherches sur la résistance électrique du bismuth; par M. EDMOND VAN AUBEL 433

Sur la marche de la radiation solaire à Kief pendant l'année 1888; par M. R. SAVELIEF 458

Détermination de la constante solaire faite à Kief; par M. R. SAVELIEF 462

Remarques sur les observations de M. R. Savelief; par M. A. CROVA 466

Contribution à l'étude de nouveaux dérivés des éthers acétylcyanacétiques; par M. ALF. HELD 468

Recherches sur le mélézitose; par M. ALÉKHINE 532

Recherches sur les hypoazotites; par M. MAQUENNE 551

Sur la chaleur de formation des hypoazotites; par M. BERTHELOT 571

Table des matières du tome XVIII (6e série) 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XVIII (6e SÉRIE).

14777 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE